N° d'ordre : 157

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Daniel LUCAS

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

Synthèses et propriétés de pyrroles organostanniques et organosiliciés

---

Soutenue le 10 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire . *Président.*

R. LALANDE, Professeur .....
F. MÉTRAS, Maître de Conférences à l'Université de Pau .....
J.-C. POMMIER, Docteur ès Sciences .... } *Examinateurs.*

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0014

N° d'ordre : 157

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Daniel LUCAS

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

Synthèses et propriétés de pyrroles organostanniques et organosiliciés

Soutenue le 10 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire . *Président.*

R. LALANDE, Professeur .....

F. MÉTRAS, Maître de Conférences à l'Université de Pau ..... } *Examinateurs.*

J.-C. POMMIER, Docteur ès Sciences ....

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MONSIEUR LE DOYEN JACQUES VALADE

Professeur de Chimie Organique

à l'Université de BORDEAUX I

A MONSIEUR JEAN-CLAUDE POMMIER

Docteur ès-Sciences

Ces recherches ont été développées au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Doyen J. VALADE a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et n'a cessé de me prodiguer aide et conseils tout au long de ce travail. Je tiens à l'assurer de mon dévouement et de ma plus sincère reconnaissance tant pour la direction scientifique qu'il a assumée, que pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur R. LALANDE, dont j'ai été l'élève à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à l'en remercier très sincèrement.

Monsieur F. METRAS, Maître de Conférences, me fait l'honneur de venir juger mon travail. Je le prie de bien vouloir croire à ma respectueuse gratitude.

Monsieur J.C. POMMIER, Docteur ès-Sciences, a guidé sans relâche ces recherches. Il m'a fait profiter de son expérience en chimie et de son amitié toujours présente ; qu'il reçoive mes plus sincères remerciements et soit assuré que sa présence dans mon jury est, pour moi, un grand plaisir.

Je suis très reconnaissant à l'équipe de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Pau, dont l'aide m'a été précieuse pour résoudre certains problèmes de structure.

Je remercie également ceux qui, avec compétence et amabilité, m'ont apporté leur concours en ce qui concerne la partie spectroscopie infrarouge de de mémoire.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail par le témoignage de leur amitié et de leur sympathie et, en particulier, Madame SAUX et Mademoiselle MANGIN pour l'efficacité de leur aide.

Je remercie vivement Madame POMMIER, Messieurs LESSARD et JAOUEN pour la part qu'ils ont prise à la réalisation pratique de cette thèse.

INTRODUCTION

Le pyrrole, comme le furanne et le thiophène, constitue la molécule de base d'un ensemble de dérivés hétérocycliques insaturés dans lequel un doublet de l'hétéroatome se délocalise dans le cycle, ce qui entraine pour ces dérivés l'apparition d'un caractère aromatique prononcé. De ce fait, ils ne se comportent que très rarement comme des diènes, alors que, par contre, les réactions de substitution électrophile sur le noyau sont très générales dans cette série.

Cependant, si on examine le cas de pyrroles substitués, on constate que selon la nature du groupe lié à l'azote, certaines réactions telles que des cycloadditions avec des diénophiles, peuvent être obtenues. Cette différence pouvant être attribuée aux perturbations électroniques apportées par les substituants, on pouvait se demander ce qu'il adviendrait de ces propriétés dans le cas de pyrroles organométalliques. L'étude de cette réactivité a constitué l'objectif essentiel de notre travail.

Nous aborderons donc l'exposé en rappelant les caractéristiques générales des pyrroles organiques et organométalliques et en faisant le point des connaissances actuelles concernant la chimie des pyrroles stanniques et siliciés.

Puis, nous envisagerons dans une première partie, la préparation et les propriétés de pyrroles N-métallés, et nous porterons tout particulièrement notre attention sur des réactions d'addition avec des diénophiles et de substitution avec des dérivés halogénés.

Certains résultats nous amènerons ensuite à étudier, dans une deuxième partie, la synthèse de dérivés C-métallés, leur caractérisation et leur comportement chimique. Ceci nous conduira enfin à aborder l'étude théorique de la répartition électronique dans ces molécules et à tenter de vérifier expérimentalement les résultats de ces calculs.

Notre exposé sera divisé de la manière suivante :

GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS

Chapitre I : Le pyrrole : aromaticité et caractère diénique

Chapitre II : Les amines organostanniques hétérocycliques insaturées

Chapitre III : Les silyl pyrroles

PREMIERE PARTIE : SYNTHESES ET PROPRIETES DE PYRROLES N-METALLES

Chapitre I : Etude du N-tributylstannyl pyrrole

Chapitre II : Etude du N-triméthylsilyl pyrrole

Chapitre III : Problème de la N et C alkylation

DEUXIEME PARTIE : SYNTHESE, CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DE PYRROLES C-SILICIES

Chapitre I : Préparation du triméthylsilyl-2 pyrrole

Chapitre II : Caractéristiques des isomères du triméthylsilyl pyrrole

Chapitre III : Réactivité du triméthylsilyl-2 pyrrole

Chapitre IV : Etude théorique des silyl pyrroles

Chapitre V : Comparaison des acidités du pyrrole et du triméthylsilyl-2 pyrrole

RESUME ET CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

GENERALITES

ET

TRAVAUX ANTERIEURS

Nous décrirons, tout d'abord, les caractères fondamentaux du pyrrole, et nous envisagerons plus particulièrement son comportement, et celui de ses dérivés, vis-à-vis de réactifs diénophiles.

Nous aborderons, ensuite, l'examen des travaux déjà effectués sur les pyrroles substitués par des groupes stanniques et siliciés.

CHAPITRE I

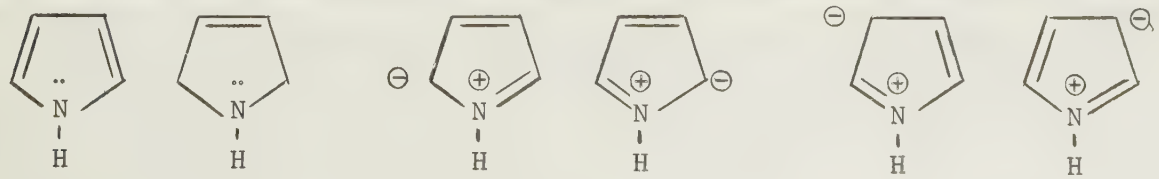
LE PYRROLE : AROMATICITE ET CARACTERE DIENIQUE

Le pyrrole est un hétérocycle azoté pentagonal, comportant deux doubles liaisons conjuguées. Sa structure est donc, formellement, celle d'un diène. Cependant, il n'en possède pratiquement aucune des propriétés car il se comporte plutôt comme un système aromatique, donnant, en particulier, des substitutions électrophiles extrêmement variées, et même des réactions de nitrosation et de couplage avec des sels de diazonium, caractéristiques de dérivés aromatiques très réactifs, tels que les phénols et les amines (1). D'autre part, le pyrrole ne possède qu'une basicité très faible, comparée à celle des amines classiques.

Ces propriétés chimiques découlent de particularités électroniques et structurales que nous rappellerons brièvement.

Le phénomène essentiel consiste en une délocalisation du doublet de l'azote sur le cycle conduisant, avec les quatre électrons π du système diénique, à un sextet aromatique.

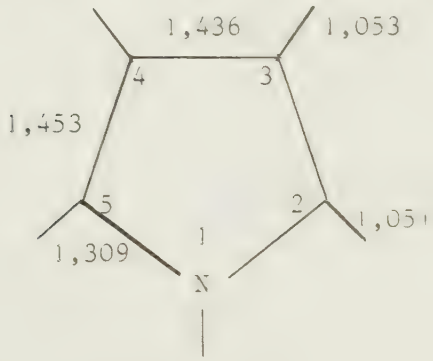
On peut ainsi écrire une série de formules limites pour le pyrrole, et calculer leur contribution respective à la structure finale (2), (fig 1).



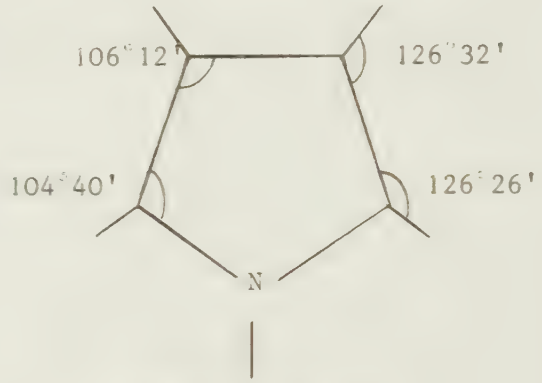
62 % 1 % 29 % 8 %

- fig 1 -

Le pyrrole possède tous ses atomes dans un même plan, comme l'ont confirmé les spectres de microondes(3, 4), et les données structurales suivantes ont pu être déduites de l'analyse du spectre rotationnel (5) (fig 2).



longueur de liaison

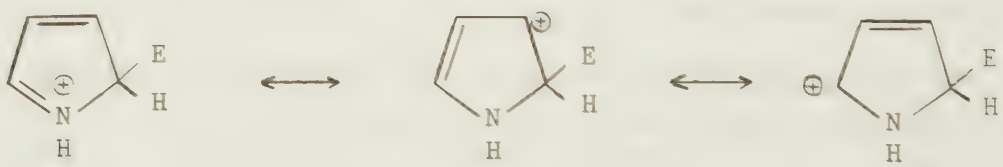


angles de valence

- fig 2 -

Du fait de son caractère aromatique, il possède une énergie de résonance importante, dont la valeur calculée est variable selon les auteurs (de 14 à 31 Kcal/mole). Cependant, malgré cette imprécision, des études comparatives ont montré qu'elle est intermédiaire entre celle du furanne et du thiophène, ce dernier ayant la valeur la plus élevée. Cette classification du caractère aromatique est en accord avec les mesures de courants de cycle induits par RMN (6).

En ce qui concerne la substitution électrophile, la considération des stabilités relatives des complexes σ(fig 3a-c et 4a-b) indique que le site préférentiel pour la substitution électrophile est la position 2, ce qui est confirmé par la plupart des observations expérimentales, la substitution en 3 ne se produisant que dans certains cas particuliers, tels que la nitrosation (7) et la sélénocyanation (8).



- fig 3 -

(a) (b)

- fig 4 -

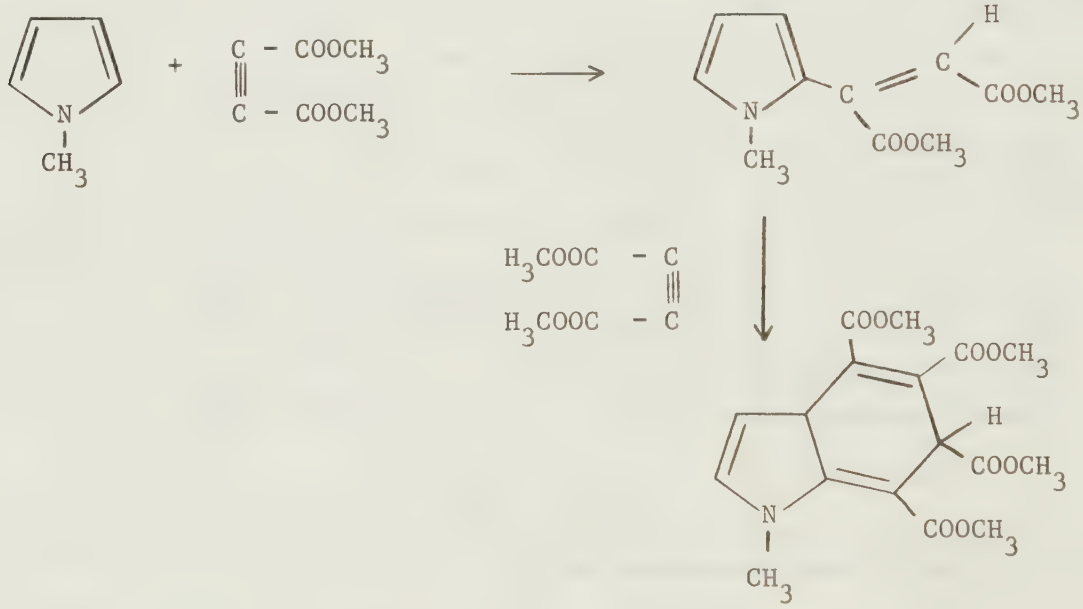
De nombreuses études théoriques sur la structure électronique du pyrrole, utilisant la méthode des orbitales moléculaires avec des degrés variés de raffinement, ont été effectuées. Mais, si ces calculs donnent des indications précises sur la réactivité relative des positions en 2 et 3, conformes avec la réalité expérimentale, par contre, aucune explication satisfaisante n'a été proposée pour le caractère apparemment peu réactif de l'atome d'azote, alors que la densité de charge y est considérablement plus forte que sur les atomes de carbone (tableau 1)

	N	2	3	Ref
σ	3,5629	2,8377	3,0026	(9)
π	1,6553	1,0848	1,0854	
σ	3,7448	3,0302	3,1602	(10)
π	1,6589	1,0752	1,0953	
σ		2,8200	3,0300	(11)
π		1,0800	1,1300	

Tableau 1 - DISTRIBUTION TOTALE DES ELECTRONS σ ET π DANS LE PYRROLE

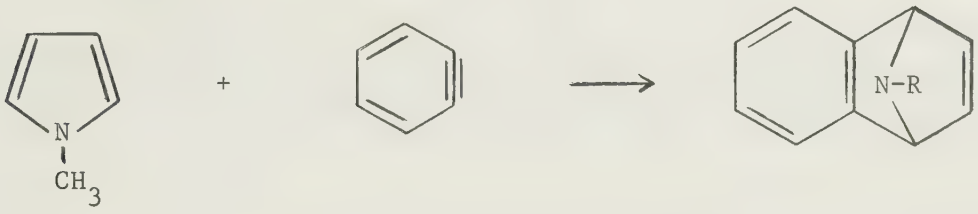
Si l'on considère maintenant les propriétés de diène conjugué, que le pyrrole serait susceptible de présenter, on constate que, à l'inverse du furanne, elles sont extrêmement faibles. Signalons, cependant, qu'il réagit avec les radicaux libres triphénylméthyle pour former la bis(triphénylméthyl)-2,5 pyrrolidine, réaction typique des diènes conjugués (12).

Les réactions du pyrrole avec des diénophiles (anhydride maléique, acétylène dicarboxylate de méthyle) conduisent, non pas à des adduits type Diels-Alder, mais à des produits de substitution en 2 et dans quelques cas, en particulier avec des dérivés acétyléniques, à des produits de polysubstitution tels que les dihydroindoles (13, 14, 15, 16), provenant du fait que, une fois la première substitution effectuée, la molécule se comporte, alors, comme un véritable diène :

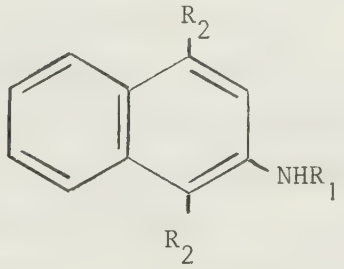


Cependant, plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence la formation d'adduits de type Diels et Alder, dans les réactions de certains pyrroles N-substitués.

Ainsi, le N-méthyl pyrrole réagit avec le benzyne pour former, par addition 1,4, le N-méthyl-1,4 - dihydronaphtalène-1,4 "endamine" (17,18) , isolé sous la forme de son iodure quaternaire.



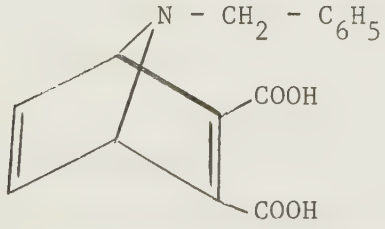
Cependant la même réaction effectuée avec le diméthyl-2,5 phényl-1 pyrrole ou le benzyl-1 pyrrole n'a pas permis d'isoler l'adduit, qui, selon les auteurs, se réarrangerait facilement pour donner une structure de type β-naphtyl-amine plus stable (19).



$R_1 = -CH_2C_6H_5, -C_6H_5$

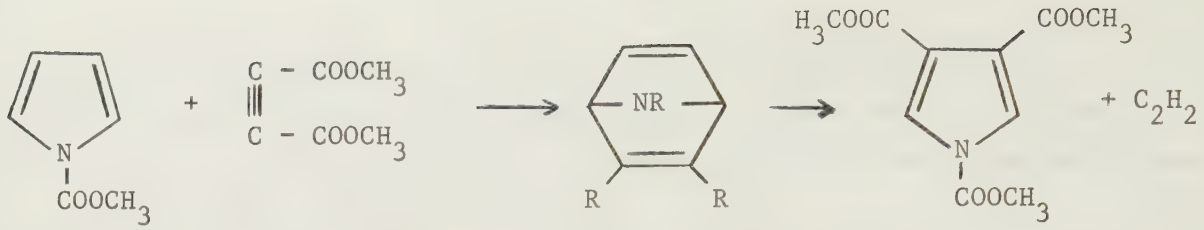
$R_2 = CH_3$

MANDELL et BLANCHARD (20,21), ont obtenu, au reflux d'une solution éthérée de N-benzyl pyrrole et d'acide acétylène dicarboxylique, trois produits dont l'un, isolé directement par filtration de la solution, est l'adduit de structure :



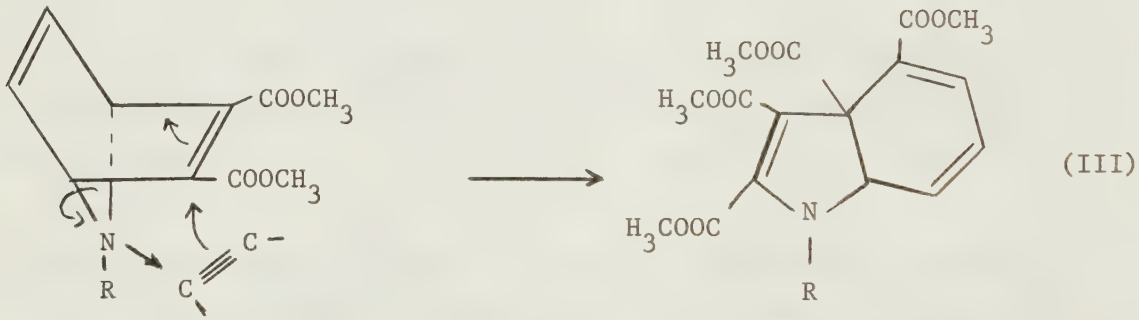
Une réaction identique se produit avec le N-(α-naphtyl méthyl) pyrrole (22).

ACHESON et VERNON (23) isolant de l'acétylène, lors de la réaction du méthyl-carboxylate-1 pyrrole et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, pensent que l'adduit se forme dans une étape intermédiaire, mais se décompose ensuite, selon :



Le même processus de dégradation interviendrait également lorsque le noyau pyrrole est substitué par des groupes alkyles dans les positions 2 et 5 (24).

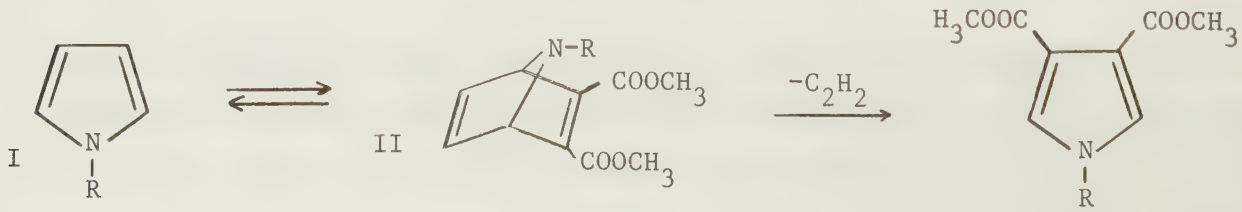
D'autre part, la formation de nombreux produits secondaires, et la difficulté d'obtention de l'adduit, attendu lors de la réaction du N-méthyl pyrrole et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle à température ambiante, pourraient s'expliquer, selon certains auteurs, par l'addition ultérieure d'une molécule de réactif sur l'adduit formé (23, 25).



(III)

Cependant, à côté de ces résultats fragmentaires, et quelquefois contradictoires, une excellente étude systématique de PRINZBACH et ses collaborateurs a été effectuée avec des substituants attracteurs d'électrons ($COOCH_3$, $CONH_2$, $COCH_3$, p-tosyl) sur l'azote, ce qui a permis d'isoler avec des rendements de 30 à 50 %, des adduits de type Diels et Alder (26).

La réaction se fait à des températures de 100 à 140°, mais les conditions expérimentales doivent être déterminées avec exactitude, pour chaque cas particulier, car la réaction de fragmentation irréversible, par perte d'acétylène, a lieu à des températures à peine plus élevées (22,23).



Les auteurs pensent que ces substituants favorisent la stabilité thermique des produits II et rendent l'attaque électrophile d'une deuxième molécule de réactif, (conduisant à III), plus difficile.

Cependant, on peut également penser que les substituants très attracteurs d'électrons rendent moins disponibles le doublet de l'azote, restituant ainsi au pyrrole une partie de son caractère diènique, et favorisant de ce fait la formation de l'adduit.

Nous constatons donc, en résumé, que le pyrrole se comporte surtout comme un composé aromatique. Mais, si nous utilisons l'addition de Diels et Alder comme un test de caractère diènique, nous notons que la présence de substituants attracteurs d'électrons, sur l'azote, permet d'obtenir, dans tous les cas, les adduits correspondants.

Notre hypothèse de base a donc consisté en l'extrapolation de ces constatations, et à l'appliquer à la série organométallique selon des critères que nous développerons plus loin.

CHAPITRE II

LES AMINES ORGANOSTANNIQUES HETEROCYCLIQUES INSATUREES

Un certain nombre d'amines organostanniques, dans lesquelles l'atome d'azote est inclus dans un hétérocycle insaturé, ont été décrites. La plupart d'entre elles possèdent des propriétés particulières, dues à la nature de la liaison étain-azote.

C'est ainsi que LUITJEN et VAN DER KERK (27 , 28), ont pu utiliser des méthodes de synthèse généralement interdites pour la préparation d'amines stanniques classiques ; en particulier, celles faisant intervenir l'élimination d'une molécule d'eau, ne peuvent être appliquées dans le cas général du fait de la sensibilité à l'hydrolyse de la liaison Sn-N, et de la faible acidité de l'hydrogène lié à l'azote.

En ce qui concerne les composés tels que le pyrrole, l'imidazole, le pyrazole, les trois méthodes suivantes ont été utilisées, selon les cas :

$$\text{I}\quad R_3SnCl + NaR' \text{ (ou } KR') \xrightarrow[\text{liquide}]{NH_3} R_3SnR' + NaCl \text{ (ou } KCl)$$

$$\text{II}\quad (R_3Sn)_2O + 2HR' \xrightarrow[\text{avec le benzène}]{\text{dist. azéotropique}} 2R_3SnR' + H_2O$$

$$\text{III}\quad (R_3Sn)_2O + 2HR' \xrightarrow[\text{à t° ambiante}]{\text{dans l'acétone}} 2R_3SnR' + H_2O$$

La réaction I est appliquée lorsque l'halogénure est plus facilement obtenu que l'oxyde : c'est le cas de tous les dérivés du triméthylétain. Les auteurs l'ont cependant utilisée pour la préparation de tous les dérivés organostanniques du pyrrole.

La réaction II est la meilleure pour la préparation des dérivés du tributylétain qui ont généralement de bas points de fusion, et sont trop solubles dans l'acétone pour être préparés par la méthode III.

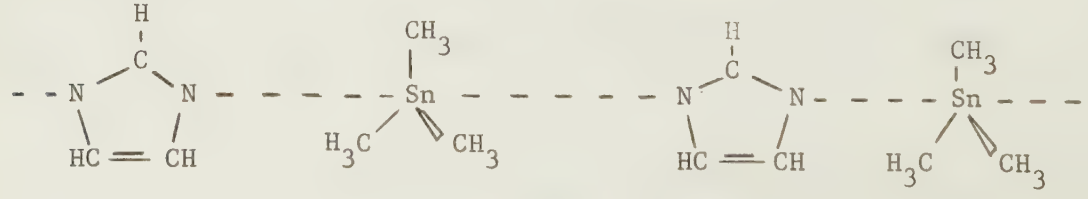
La réaction III, qui consiste en un simple mélange des produits de départ dans l'acétone, suivi d'une filtration, convient pour les dérivés du triphénylétain.

Certains des composés ainsi préparés sont décomposés par l'eau, -les réactions II et III étant réversibles- et doivent être manipulés soigneusement. C'est le cas des dérivés trialkylés et triarylés du pyrrole dont la relative instabilité est attribuée, en partie, au comportement du pyrrole lui-même (résinification) et, en partie, à sa sensibilité à l'hydrolyse.

Une étude plus précise de l'action de l'eau, sur les différents composés préparés, a amené les auteurs à conclure que tous les dérivés stables contiennent obligatoirement un radical hétérocyclique possédant au moins deux atomes d'azote occupant les positions 1-3 mais que, par contre, dans une autre position, l'azote n'est pas capable de stabiliser le composé organostannique.

Il semble donc que l'apparente stabilité à l'hydrolyse ne puisse être interprétée qu'en termes d'une stabilisation de l'état cristallin, due vraisemblablement à l'action coordinante de l'atome d'azote. Puisqu'une coordination intramoléculaire est stériquement impossible, on peut admettre une association intermoléculaire.

L'hypothèse d'une configuration plane des groupes méthyles, autour de l'atome d'étain, a été émise après étude infrarouge des vibrations Sn-C à 500 et 550 cm^{-1}, et vérifiée par analyse aux rayons X.



D'après cette étude, il ne semble pas que les dérivés stanniques du pyrrole soient auto-associés et que leur relative stabilité soit due à une coordination intermoléculaire.

Cependant, aucune indication de réactivité n'a été donnée, c'est pourquoi nous l'envisagerons dans un chapitre ultérieur.

CHAPITRE III

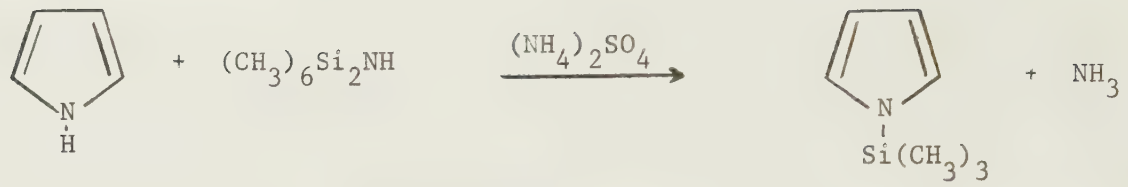
LES SILYL PYRROLES

Dès 1909, REYNOLDS (29,30), avait préparé quelques silyl pyrroles (tétrapyrrylsilane, dichloropyrrylsilane, tripyrrylsilane) par action du chlorosilane approprié sur le pyrryl-potassium. Il mentionnait que ces produits étaient décomposés par les acides, les bases, l'eau et les alcools.

FESSENDEN et CROWE ont synthétisé le N-triméthylsilyl pyrrole dans le but d'étudier sa stabilité. Ils ont utilisé deux modes de préparation (31) :

1 - condensation du triméthylchlorosilane sur le pyrryl-potassium

2 - réaction d'échange du pyrrole avec l'hexaméthyldisilazane, en présence de sulfate d'ammonium



L'étude de la stabilité du N-triméthylsilyl pyrrole a conduit aux résultats suivants - après analyse des produits formés par CPV.

- Après 12 heures au reflux de l'eau, le N-triméthylsilyl pyrrole est complètement hydrolysé avec formation de pyrrole, d'hexaméthyldisiloxane et, "sans doute", de triméthylsilanol.

- dans l'éthanol, le N-triméthylsilyl pyrrole est stable (trois jours à température ambiante). Le chauffage au reflux, pendant 1 heure, de cette solution ne laisse apparaître que 0,1 % de coupure.

- dans une solution éthanol-eau (33 % d'eau en volume) on n'observe que 20 % de coupure après 30 minutes de reflux et 30 % après une heure.

- la coupure du N-triméthylsilyl pyrrole est catalysée par les acides ou les bases : une goutte d'acide chlorhydrique dans une solution éthanolique du n-triméthylsilyl pyrrole provoque la coupure de la liaison Si-N en moins d'une minute.

Ces auteurs n'ont pu obtenir aucune preuve de réarrangement thermique du groupe triméthylsilyle en position 2 ou 3. Si les N-alkyl pyrroles donnent des alkyl-2 pyrroles quand ils sont chauffés à 200 - 250° (32), le N-triméthylsilyl pyrrole, après 17 h à 225° en tube scellé, ou 12 heures au reflux de l'éther diphénylique (Eb = 247°), n'a donné lieu à aucune isomérisation. De plus, un essai d'ASHBY à 650° (33) montre la remarquable stabilité thermique de ce composé.

Pour expliquer cette stabilité inhabituelle de la liaison Si-N N-triméthylsilyl pyrrole, FESSENDEN et CROWE suggèrent l'intervention d'une stabilisation due à la participation des orbitales "d" de l'atome de silicium dans le système aromatique du pyrrole.

Ce caractère $d\pi$-$p\pi$ de la liaison Si-N a récemment été mis en évidence par NAGY et HENCSEI (34,35), qui ont étudié la structure moléculaire du

N-triméthylsilyl pyrrole au moyen de calculs de quantum chimique. Par la méthode de DEL RE, ils ont trouvé, pour la liaison Si-N, un indice de liaison π de 0,156, alors qu'un second calcul mené par la méthode de PARISER-PARR-POPLE les conduit à une valeur de 0,255.

Cette stabilité de la liaison Si-N explique sans doute le fait que FRISCH et KARY (36) n'aient pas réussi à obtenir directement le triméthylsilyl-2 pyrrole. Ces auteurs se sont basés sur la particularité qu'ont les dérivés magnésiens du pyrrole -qui sont des N-dérivés (37)- de donner, dans la plupart des cas, avec les halogénures d'alkyle et d'acyle, des produits C-substitués en position 2 (7, 38, 39). Or, en faisant réagir le triméthylchlorosilane et le bromure de pyrryl magnésium, ils ont isolé un produit, présentant une forte absorption à 2,99 $\mu(\nu_{N-H})$ en infrarouge, auquel ils ont attribué la structure de triméthylsilyl-2 pyrrole mais qui, comme nous le verrons, n'est en fait qu'un mélange de pyrrole et de N-triméthylsilyl pyrrole.

En résumé, ces résultats confirment ce que nous attendions, à savoir que nous retrouvons ici la compétition classique, en chimie organosilicée, entre l'effet -M dû à la liaison d_π-p_π, et l'effet inductif +I du silicium. Certains indices semblent en faveur de la prépondérance de l'effet -M, tels que les calculs basés sur les caractéristiques physicochimiques, d'autres, comme la réactivité, étant plutôt en accord avec une liaison polarisée $Si^{\delta+} - N^{\delta-}$. On pouvait donc se demander ce que nous allions obtenir dans le cas de réactions de Diels-Alder, puisque, si une liaison d_π-p_π intervient, elle localise le doublet de l'azote entre celui-ci et le silicium, l'empêchant de se joindre aux quatre électrons π du cycle. Le N-silylpyrrole devrait donc ne pas être aromatique et au contraire posséder des propriétés diéniques importantes.

L'étude de ce comportement a constitué la base de notre travail.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESES ET PROPRIETES DE PYRROLES N-METALLES

CHAPITRE I

ETUDE DU N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

SYNTHESE ET PROPRIETES

A - CREATION DE LA LIAISON ETAIN-AZOTE

Les méthodes de préparation des amines stanniques de type $R_3SnNR'_2$ sont, jusqu'à présent, limitées du fait de leur manque de souplesse et de la réactivité exceptionnelle de ces dérivés.

La méthode la plus générale est une réaction de transmétallation entre le sel de lithium d'une amine secondaire et un halogénure d'étain (40, 41) :

$$\equiv SnX + LiNR'_2 \longrightarrow \equiv SnNR'_2 + LiX$$

Deux autres méthodes peuvent donner de bons résultats dans quelques cas particuliers :

- une réaction de transamination, entre une amine stannique et une amine appropriée, l'amine organique la plus volatile étant libérée (42) :

$$R_3SnNR'_2 + R''_2NH \longrightarrow R_3SnNR''_2 + R'_2NH$$

- une réaction d'échange, entre un oxyde organostannique et une

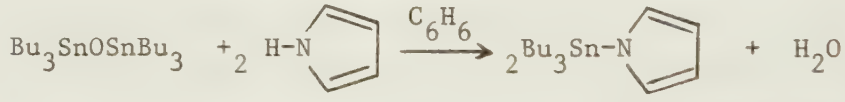
amine présentant un hydrogène suffisamment acide (28,42) :

Bien qu'ayant largement utilisé cette dernière méthode, pour la synthèse de dérivés organostanniques avec un azote hétérocyclique lié à l'étain, J.G.A. LUIJTEN et G.J.M. VAN DER KERK n'ont préparé les stannyl-pyrroles que par action du chlorure de tributylétain sur le pyrryl-potassium.

Cependant, les réactions d'échange conviennent particulièrement au pyrrole, et nous les avons utilisées pour la préparation du N-tributyl-stannyl pyrrole :

a - Action de l'oxyde de tributylétain sur le pyrrole

Le mélange d'oxyde de tributylétain et de pyrrole est chauffé en présence de benzène, et l'eau formée est éliminée par distillation azéotropique (Rdt = 75 %) :



b - Action du méthoxytributylétain sur le pyrrole

Le mélange des deux produits est chauffé jusqu'à distillation du méthanol, qui est ainsi éliminé, en continu, au fur et à mesure de sa formation (Rdt = 80 %) :

Ces deux méthodes sont d'un accès beaucoup plus facile, et plus rapide, que le passage par les dérivés N-métallés du pyrrole qui nécessitent de grandes précautions dans leur manipulation, tout en ne conduisant

qu'à des rendements relativement faibles (30 à 48 %).

B - PROPRIETES CHIMIQUES

Les réactions des amines stanniques sont, en général, classées en deux groupes principaux (43) :

- substitution ou échange

$$\equiv Sn\text{-}N\!<\; + \; A\text{-}B \longrightarrow \equiv Sn\text{-}A \; + \; >\!N\text{-}B$$

- addition

$$\equiv Sn\text{-}N\!< \; + \; A{=}B \longrightarrow \equiv Sn\text{-}A\text{-}B\text{-}N\!<$$

Nous envisagerons, successivement, ces deux modes de réaction en étudiant le comportement du N-tributylstannyl pyrrole, vis-à-vis de divers types de réactifs.

I - REACTIFS PROTIQUES

Les réactifs polaires -eau, alcools, hydracides- provoquent la rupture de la liaison Sn-N (44,45).

Le N-tributylstannyl pyrrole n'échappe pas à cette règle et est décomposé par l'eau et les alcools, alors que l'action des hydracides se complique d'une importante polymérisation du milieu réactionnel (27, 46).

Cependant, en ce qui concerne l'eau et les alcools, on constate que ce sont des réactions reversibles, alors que ce n'est absolument pas le cas avec les amines conventionnelles, ce qui traduit la stabilité importante de la liaison étain-pyrrole.

De même, contrairement aux autres amines stanniques (44), la réaction avec les acétyléniques vrais ne se produit que difficilement : le N-tributylstannyl pyrrole chauffé 15 heures au reflux de l'hexyne ne subit aucune modification. Ce n'est qu'après 60 heures à 100°C, puis 24 heures à 150°, que nous avons pu isoler 55 % de la quantité théorique de tributylstannyl hexyne.

Par contre, nous n'avons obtenu aucune réaction avec l'acétate d'éthyle après 15 heures à 120°, pas plus qu'avec le malonate d'éthyle, alors qu'avec le diéthylaminotributylétain la réaction est instantanée (47).

II - REACTIONS D'ECHANGE

Nous avons tenté quelques réactions de transamination sans obtenir de résultat positif : dans tous les cas, après avoir chauffé l'amine organique, ou siliciée, avec le N-tributylstannyl pyrrole, nous avons récupéré les produits de départ à la distillation.

Les composés, et les conditions utilisées, sont présentés dans le tableau ci-après.

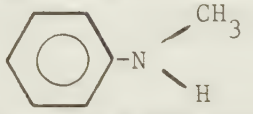
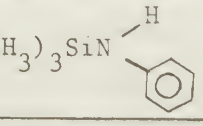
Composés	Conditions
	120° 90 H
	120° 36 H
$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$	150° 15 H
$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	120° 15 H

Tableau 2 - ESSAIS DE TRANSAMINATION

III - COMPOSES POLAIRES

Les premières études de l'action des halogénures d'alkyle sur les composés à liaison Sn-N ont donné des résultats contradictoires, W.P. NEUMANN (48) mettant en évidence, dans le cas particulier d'une cétène imine stannique, une réaction de substitution, alors que M.F. LAPPERT (49) observe une réaction d'élimination par utilisation du diméthylaminotributylétain.

J.C. POMMIER, A. DUCHENE et J. VALADE (50) ont étudié l'action du diéthylaminotributylétain sur les halogénures d'alkyle, et mis en évidence la réaction de substitution, conduisant à l'amine tertiaire correspondante et à l'halogénure de tributylétain.

$$Bu_3SnNEt_2 + RX \xrightarrow[3\ H]{100^\circ} RNEt_2 + Bu_3SnX \qquad (Rdt = 50\text{-}60\ \%)$$

Il était intéressant de savoir quel serait le comportement du N-tributylstannyl pyrrole vis-à-vis de ces mêmes halogénures. Nos résultats sont résumés dans le tableau 3.

On remarque, à la lecture de ce tableau, que le N-tributylstannyl pyrrole ne réagit qu'avec les dérivés bromés les plus réactifs : brome en positions allylique ou benzylique, et qu'il conduit toujours à des dérivés de C-substitution.

Les rendements en produits alkylés sont toujours restés faibles du fait de leur polymérisation importante à haute température, alors que la récupération du bromure de tributylétain formé est pratiquement totale.

Dans le cas des réactions avec les bromures d'alkyle, nous n'avons jamais observé de N-alkylation. Par contre, avec le chlorure d'acétyle, si la C-alkylation en position 2 reste encore préférentielle, il apparait un peu de N-alkylation.

Le mélange du N-tributylstannyl pyrrole et du chlorure d'acétyle, à température ambiante, provoque une réaction violente, exothermique. Le milieu réactionnel noircit rapidement, et cette évolution s'accompagne d'une

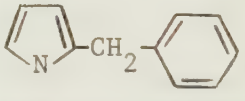
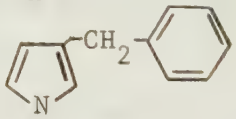
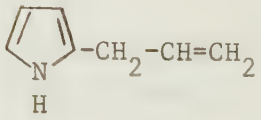
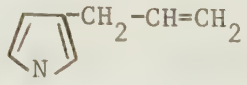
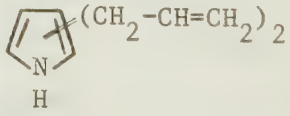
RX	Conditions	Solvant	Rdt	Produit alkylé
C_4H_9Cl	100° 15 H	-	0	-
C_4H_9Br	150° 15 H	-	0	-
$C_6H_5CH_2Cl$	90° 16 H	hexane	0	-
	100° 24 H	-	0	-
	120° 63 H	heptane	0	-
	120° 63 H	dioxanne	0	-
$C_6H_5CH_2Br$	70° 48 H	pentane	0	-
	100° 4 H	-	0	-
	120° 20 H	-	33 %	
			17,8 %	
$CH_2=CH-CH_2Cl$	70° 48 H	pentane	0	-
	120° 15 H	-	0	-
$CH_2=CH-CH_2Br$	70° 48 H	pentane	0	-
	120° 20 H	-	13 %	
			6,7 %	
			12,2 %	

Tableau 3 - ACTION DES DERIVES HALOGENES SUR LE N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

prise en masse.

Malgré l'utilisation de solvants, le pourcentage de polymérisation reste toujours important, et le pourcentage de produits acylés séparés est faible.

Conditions	Solvant	N-acétyl pyrrole	acétyl-2 pyrrole
25° 2 H	-	2,1 %	43,3 %
35° 4 H	éther	6,5 %	19,7 %
25° 20 H	hexane	2,1 %	20 %

Tableau 4 - ACTION DU CHLORURE D'ACETYLE SUR LE N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

Vis-à-vis des chlorosilanes, le N-tributylstannyl pyrrole a un comportement sensiblement différent. Les réactions sont beaucoup plus rapides et pratiquement totales. D'autre part, elles ne conduisent qu'à un seul produit de substitution,et toujours en position 1.

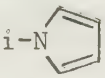
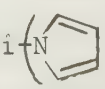
Réactif	Conditions	Rdt	Produit obtenu
$(CH_3)_3SiCl$	100° 15 H	90 %	$(CH_3)_3Si-N$ 
$(CH_3)_2SiCl_2$	100° 15 H	70 %	$(CH_3)_2Si\left(N\right)_2$ 

Tableau 5 - ACTION DES CHLOROSILANES SUR LE N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

L'ensemble de ces résultats ainsi que ceux concernant le triméthylsilyl pyrrole sera discuté dans un chapitre particulier.

IV - REACTIONS D'ADDITION

De nombreuses réactions d'addition des amines stanniques ont été mises en évidence avec les composés possédant une ou plusieurs liaisons multiples :

- cétones (44, 51, 52, 53)

- esters éthyléniques et acétyléniques (54)

Pour le N-tributylstannyl pyrrole, dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons jamais mis en évidence de produits d'addition. Nous avons, en général, récupéré les composés de départ à la distillation, à l'exception de deux cas où les produits, susceptibles de s'être formés, se sont décomposés au chauffage.

Les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le tableau 6.

V - CONCLUSION

On constate que la préparation du N-tributylstannyl pyrrole est très facile, mais que, par contre, sa réactivité est très faible. Résultat inverse, de ce que l'on observe avec les amines stanniques classiques.

Nous ne pensons pas qu'une liaison additionnelle d_{π}-p_{π} puisse être responsable de cette stabilisation. En effet, pour l'étain très volumineux, les orbitales 5d sont diffuses et vraisemblablement peu aptes à conduire à l'intérieur de la molécule à des liaisons additionnelles fortes.

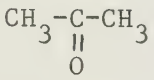
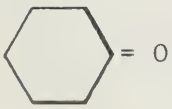
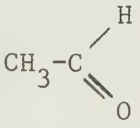
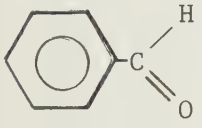
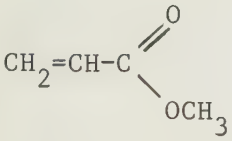
Réactif	Conditions	Solvant	Remarque
	85° 90 H	-	-
	100° 30 H	-	-
	50° 100 H	-	-
	100° 15 H	-	-
$CH_2=CH-CN$	50° 15 H 120° 15 H	- C_6H_6	- -
	100° 20 H	-	-
$CH_3OOC-CH=CH-COOCH_3$	120° 15 H	C_6H_6	décomposition
$CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3$	120° 15 H	C_6H_6	décomposition

Tableau 6 - REACTIONS D'ADDITION A PARTIR DU N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

D'autre part, si c'était le cas, on devrait observer le même phénomène avec les autres amines stanniques : on sait qu'il n'en est rien.

Nous sommes donc amenés à penser que seule la forte diminution du caractère basique de l'atome d'azote des stannyl-pyrroles - du fait de la délocalisation du doublet sur le cycle - est responsable de cette absence de réactivité, alors que, au contraire, dans les autres amines stanniques, l'effet inductif de l'étain renforce encore le pouvoir nucléophile de l'azote. Il est donc logique d'observer un comportement bien différent entre le N-tributylstannyl pyrrole et, par exemple, le diéthylaminotributylétain.

CHAPITRE II

ETUDE DU N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE

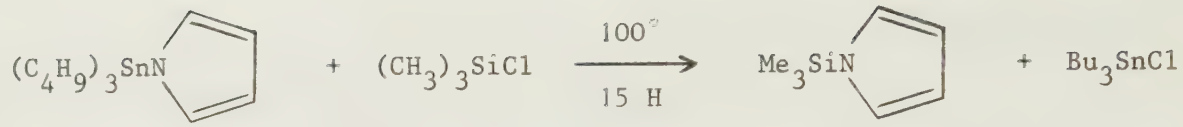
SYNTHESE ET PROPRIETES

I - CREATION DE LA LIAISON Si-N

Les méthodes les plus utilisées pour la synthèse du N-triméthylsilyl pyrrole sont celles qui font intervenir l'action du triméthylchlorosilane ou de l'hexaméthyldisilazane sur un sel métallique du pyrrole (31,55). Les rendements varient de 38 à 71 %.

R. FESSENDEN et D.F. CROWE ont mis en évidence une réaction d'échange entre l'hexaméthyldisilazane et le pyrrole lui-même (31, 56), mais les conditions expérimentales sont très strictes (6 H à 110° ou 2 H à 150°) et la présence d'un catalyseur (le sulfate d'ammonium) reste un facteur déterminant pour la bonne marche de la réaction.

Pour nos synthèses, nous avons mis au point une réaction de double décomposition entre le N-tributylstannyl pyrrole et le triméthylchlorosilane. Ce dernier composé est commercial et l'amine stannique se prépare sans difficulté, comme nous l'avons vu précédemment.



Le rendement en amine siliciée isolée est de 90 % ce qui donne un rendement global de 76 % par rapport au pyrrole de départ.

II - PROPRIETES CHIMIQUES

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de la réactivité du N-triméthylsilyl pyrrole, car le but de notre travail était surtout de voir son comportement vis-à-vis des réactifs diénophiles. Cependant, avant d'étudier plus en détail l'action de ces derniers réactifs, nous allons rapporter les résultats de quelques essais que nous avons effectués.

A - REACTIFS DIVERS

1 - Réactifs protiques

La stabilité du N-triméthylsilyl pyrrole vis-à-vis de l'eau et des alcools a été systématiquement étudiée par R. FESSENDEN et D.F. CROWE (31) et nous en avons exposé les résultats précédemment.

Cependant, ceux-ci nous paraissaient étonnants compte tenu de ce que nous savions du comportement du N-tributylstannyl pyrrole et nous avons repris leurs expériences. C'est ainsi que nous n'avons jamais observé pour la liaison Si-N une stabilité aussi grande que celle que lui prêtent les auteurs précédents : nous avons toujours obtenu, en effet, une coupure instantanée et totale de cette liaison par action de l'éthanol ou de l'eau.

Le mélange de N-triméthylsilyl pyrrole et d'éthanol absolu provoque une réaction exothermique et la coupure immédiate de la liaison silicium-azote avec formation de pyrrole et d'éthoxytriméthylsilane. L'évolution de la réaction peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse ou, plus simple-

ment par résonance magnétique nucléaire. En effet, en RMN, les protons du pyrrole présentent deux massifs identiques de multiplicité 4 (6,22 et 6,68 ppm) alors que les protons du N-triméthylsilyl pyrrole donnent lieu à deux massifs de multiplicité 3 (6,36 et 6,82 ppm).

En ajoutant de l'éthanol progressivement à l'amine silicée, et en faisant le spectre entre chaque addition, on voit apparaître et croître les massifs correspondants aux protons du pyrrole, tandis que disparaissent ceux du composé silicié.

Avec des réactifs au caractère protique moins accentué, comme l'hexyne-1, nous n'obtenons aucune réaction.

Un essai d'addition radicalaire avec l'hydrure de tributylétain n'a conduit à aucun résultat, quelles que soient les conditions expérimentales (ultraviolet ou AIBN). Dans chaque cas la distillation redonne les produits de départ.

2 - Réactifs aprotiques

Les réactions du N-triméthylsilyl pyrrole avec les halogénures très réactifs tels les bromures d'allyle et de benzyle ne nous ont pas permis d'isoler dans de bonnes conditions les dérivés substitués du pyrrole attendus.

En effet, si la formation du tribromosilane est complète, après quelques heures au reflux de l'halogénure, elle s'accompagne d'une polymérisation pratiquement totale des autres produits formés, interdisant toute identification.

Le N-triméthylsilyl pyrrole ne donne pas de réaction d'échange avec le triphénylchlorosilane. Nous avons essayé de déplacer l'halogénosilane le plus volatif en chauffant jusqu'à 200° un mélange d'amine silicée et de chlorosilane sans obtenir de résultat.

Le butyllithium est sans action à froid, mais au reflux de l'heptane, après coupure de la liaison Si-N, il y a substitution sur le noyau.

Cette réaction, qui est l'étape essentielle de la préparation du triméthylsilyl-2 pyrrole, sera étudiée plus en détail dans la seconde partie de notre étude.

B - REACTIONS AVEC LES DIENOPHILES

Nous sommes, à nouveau, en présence d'une liaison élément métallique pyrrole particulièrement résistante. Mais, dans ce cas, à la délocalisation du doublet de l'azote sur le cycle, s'oppose l'existence d'une liaison $d_{\pi}-p_{\pi}$ (34, 35), comme l'ont montré les calculs. On pouvait donc se demander quelle serait l'action prédominante : l'effet -M allait-il pouvoir contrebalancer l'effet +I du silicium conjugué à celui de la délocalisation ?

C'est dans cet ordre d'idée que nous avons étudié le comportement du N-triméthylsilyl pyrrole vis-à-vis des réactifs diénophiles couramment utilisés dans les additions 1-4 des diènes conjugués.

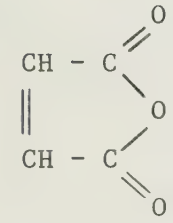
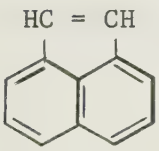
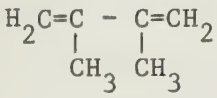
Nous verrons successivement l'action de divers composés avec lesquels les résultats ont été négatifs, puis ceux obtenus avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle qui a conduit aux meilleures réactions d'addition.

1 - Action de divers diénophiles

Nous n'avons obtenu aucune réaction du N-triméthylsilyl pyrrole avec les composés, et dans les conditions, cités dans le tableau 7. A chaque fois, les composés de départ ont été recueillis sans modification, après distillation.

2 - Acétylène dicarboxylate de méthyle

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses réactions d'addition ont été réalisées entre l'acétylène dicarboxylate de méthyle et des dérivés N-substitués du pyrrole, dont certains ont permis de mettre en évidence et même d'isoler des adduits de type DIELS et ALDER (23, 26).

Composé	Conditions	Solvant	Catalyseur
$CH_2=CH-CN$	60° 15 H	Et_2O	-
	120° 15 H	C_6H_6	-
	120° 36 H	C_6H_6	-
$CH_3OOC-CH=CH-COOCH_3$	60° 15 H	Et_2O	-
	120° 15 H	C_6H_6	-
	120° 36 H	C_6H_6	-
	60° 72 H	pentane	-
	80° 72 H	-	-
	120° 15 H	C_6H_6	-
	180° 1 H	-	-
	120° 15 H	C_6H_{12}	$NiCl_2$ + Bu_2SnCl_2
	120° 19 H	C_6H_{12}	Bu_2SnCl_2 + Ni dips[×]
	120° 100 H	C_6H_{12}	
	100° 60 H	-	-
$CH_2=CH-COOCH_3$	100° 20 H	-	-

[×] Ni dips = diisopropyl salicylate de Nickel (57)

Tableau 7 - REACTIONS DU N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE AVEC DIVERS DIENOPHILES.

Pour la réaction de ce diester avec le N-triméthylsilyl pyrrole, nous avons essayé de recréer les conditions déjà utilisées par différents auteurs.

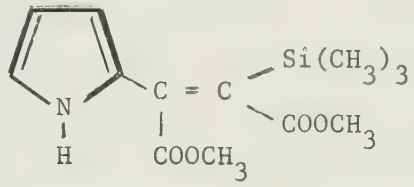
Les conditions des essais que nous avons effectués, sont résumées dans le tableau ci-après. Le rendement est calculé d'après le coeur de distillation obtenu, par rapport au N-triméthylsilyl pyrrole de départ et en considérant que l'on obtient uniquement des produits d'addition 1 : 1.

Conditions	Solvant	Catalyseur	Rdt en produits d'addition
25° 15 jours	$(C_2H_5)_2O$	-	ε
60° 24 H	$(C_2H_5)_2O$	-	0
60° 15 jours	$(C_2H_5)_2O$	+ Ni dips × / Bu_2SnCl_2	30 %
120° 15 H	C_6H_6	-	39 %
120° 24 H	C_6H_6	-	42 %
120° 20 H	C_6H_{12}	+ Ni dips × / Bu_2SnCl_2	40 %
150° 20 H	-	-	56 %

× Ni dips = diisopropyl salicylate de Nickel (57)

Tableau 8 - REACTIONS DU N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE AVEC L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE

Le coeur de distillation se présente sous forme d'un liquide rouge très visqueux ($Eb_{0,1}$ = 130-135) dont le spectre RMN, en solution dans le tétrachlorure de carbone, laisse présumer, à côté de divers autres produits, une structure de type :

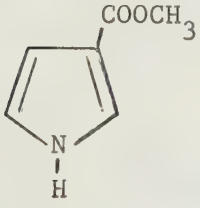


(cis ou trans)

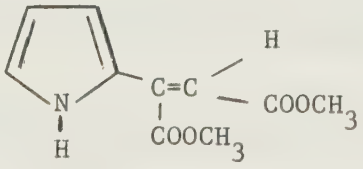
La chromatographie en phase gazeuse montre l'existence d'au moins huit composés différents dans cette fraction. Ces dérivés se retrouvent en proportion légèrement variable, suivant les essais, mais il est très difficile d'effectuer un dosage quantitatif, car plusieurs pics sont à peine séparés en chromatographie, et il ne nous a pas été possible de trouver les conditions optimales qui auraient permis ce dosage.

Pour séparer les différents constituants du mélange, nous nous sommes adressés à la chromatographie d'adsorption sur colonne, l'adsorbant utilisé étant le gel de silice.

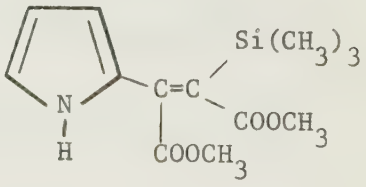
Les différentes fractions obtenues ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse, puis étudiées par résonance magnétique nucléaire et spectrographie de masse. Nous avons ainsi identifié les cinq produits suivants, classés par ordre d'élution :



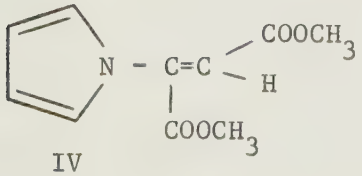
I



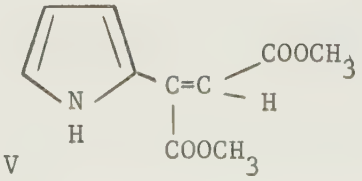
II



III



IV



V

Le produit d'addition majoritaire est le composé III qui constitue 50 à 60 % de la fraction de distillation.

Il semble qu'il s'agisse d'un seul isomère de configuration et non pas d'un mélange cis - trans. En effet, on observe un seul pic pour le radical $Si(CH_3)_3$ et deux singulets dans la région des groupes $COOCH_3$. Or, on sait que les déplacements chimiques des groupes $COOCH_3$ des maléate et fumarate de méthyle sont différents et que, d'autre part, les dérivés cis et trans sont largement séparés en CPV. Il ne nous a, cependant, pas été possible d'attribuer une configuration à ce composé.

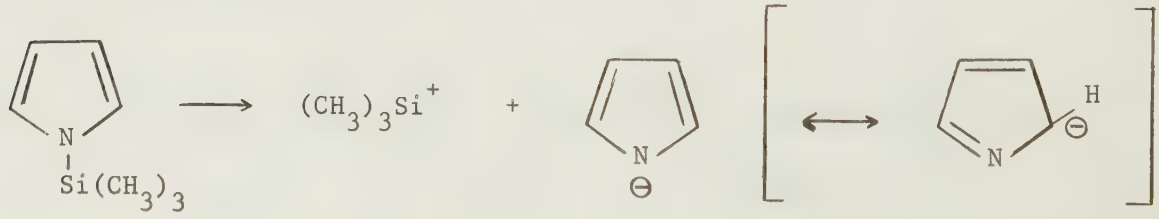
Signalons que, par ailleurs, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation d'acétylène pouvant provenir de la décomposition d'un dérivé de DIELS et ALDER intermédiaire.

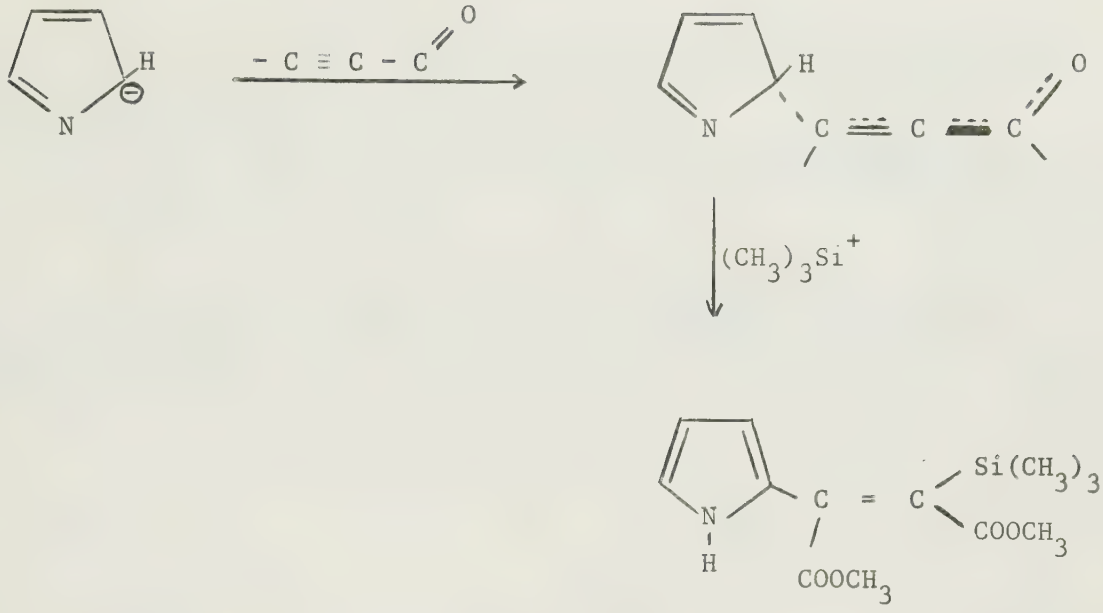
C - DISCUSSION DES RESULTATS

Les composés isolés montrent que le N-triméthylsilyl pyrrole se comporte comme le pyrrole lui-même, et conduit au dérivé d'addition de type MICHAEL.

Le mécanisme de la formation de ces produits n'a jamais été clairement élucidé. En effet, bien que formellement ils présentent la structure de composés d'addition aux systèmes conjugués, il est difficile d'admettre que, dans les conditions expérimentales utilisées, un carbanion puisse se former. Ceci impliquerait,dans notre cas,la formation d'un ion siliconium dont on sait que son existence est largement contestée.

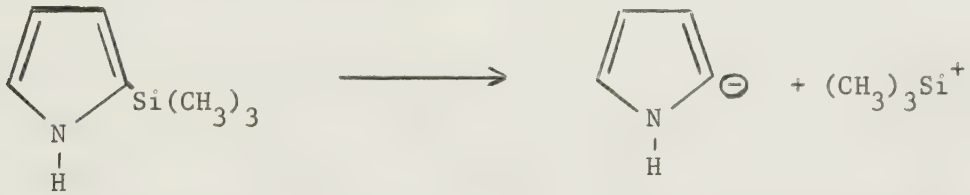
D'autre part, il faudrait alors admettre que le carbanion, initialement formé, se réarrangerait pour s'additionner sur le sommet 2.





On remarque que, dans ce cas, le carbanion réagissant doit passer forcément par une forme pyrrolénine, soit que l'anion lui-même soit pyrrolénine, soit que celui-ci se transpose avant de réagir.

On pouvait donc se demander ce qui se passerait si, au lieu du N-silyl pyrrole, on partait du silyl-2 pyrrole dans lequel, si l'anion se forme, il l'est dans une première étape :



Nous envisagerons cette réaction au cours du chapitre consacré à ce dérivé.

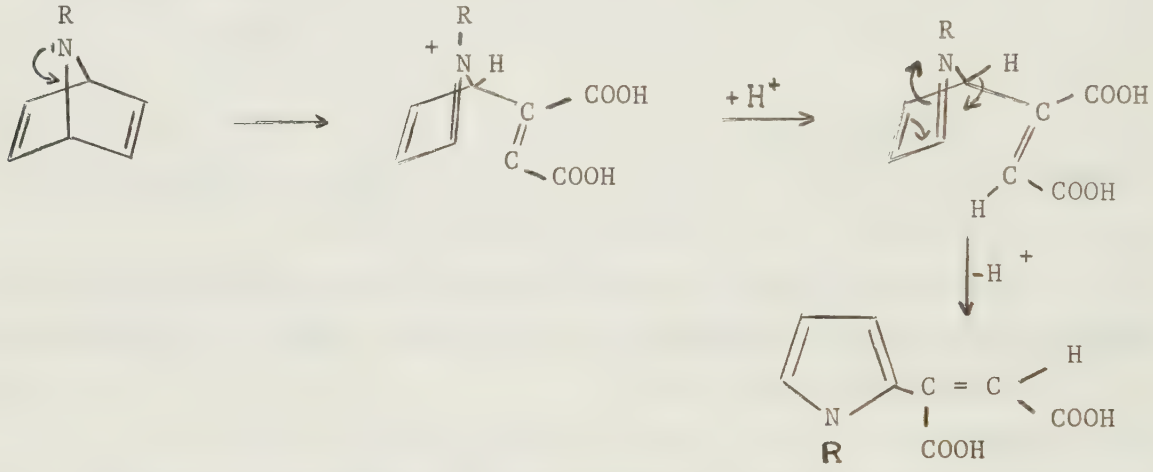
De toute manière, un tel processus nous apparait, d'ores et déjà, assez improbable.

Il ne saurait s'agir, non plus, d'un processus d'addition du type suggéré par M.F. LAPPERT (54) :

qui conduirait à un N-dérivé et non pas à un C-dérivé.

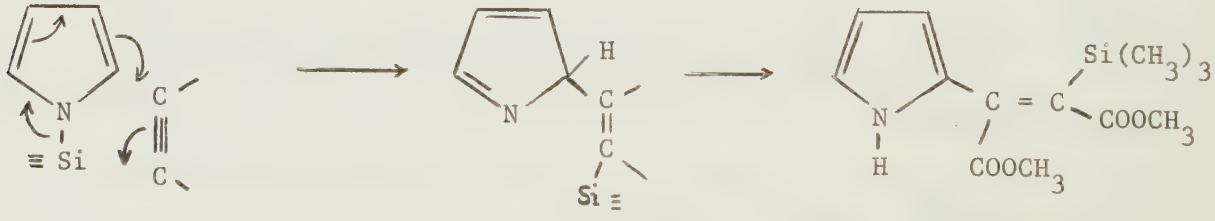
Par ailleurs, l'inertie du N-tributylstannyl pyrrole, vis-à-vis des réactions d'addition, laisse présager une réactivité encore inférieure pour le dérivé silicié. Il semble,donc,qu'une addition de ce type puisse être écartée.

Une hypothèse différente avait été avancée par L. MANDELL et W.A. BLANCHARD (21) qui, au cours de la réaction de l'acide acétylène dicarboxylique sur le N-benzyl pyrrole, avaient isolé un dérivé de cycloaddition qui, chauffé en présence de carbonate de sodium puis traité en milieu acide, conduit au dérivé de substitution de l'acide maléique.



Mais, ici également, si on transpose au cas du dérivé silicié, on constate que ce mode d'action impliquerait la migration d'un ion siliconium.

Il nous a, alors, semblé préférable d'imaginer un processus dérivé de celui-ci mais entièrement concerté et du type suivant :



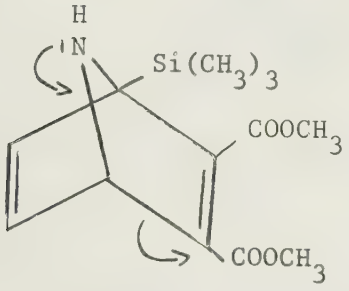
Cette hypothèse est séduisante car :

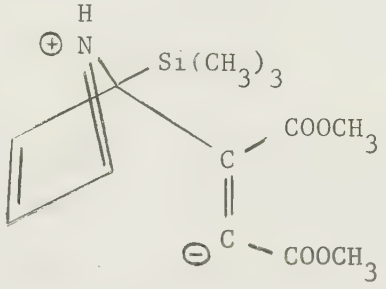
- elle rappelle les réactions de substitution sur les dérivés du

pyrrole à liaison azote-métal peu ionique, avec attaque électrophile du métal et passage par une pyrrolénine.

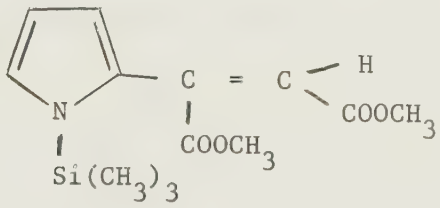
- elle conduit à un seul isomère, ce qui confirmerait nos résultats expérimentaux.

L'étude du silyl-2 pyrrole peut également, dans ce cas, nous donner des indications en ce qui concerne le mécanisme. En effet, si on suppose un réarrangement d'un dérivé de DIELS et ALDER initial ;

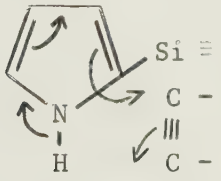


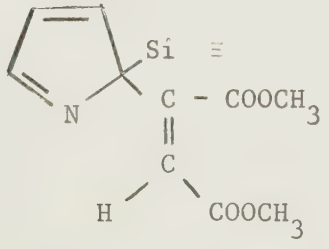


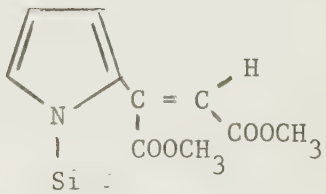
On arrive dans une étape intermédiaire à une pyrrolénine siliciée dont le réarrangement doit, comme nous le verrons, conduire au N-silyl pyrrole et donc, finalement au produit ci-dessous et non pas au dérivé obtenu avec le N-triméthylsilyl pyrrole :



Dans l'hypothèse d'un transfert cyclique la réaction doit également suivre un cours identique, dans la mesure où l'attaque électrophile se fait par l'hydrogène acide du pyrrole :



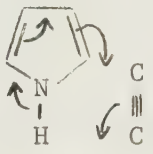


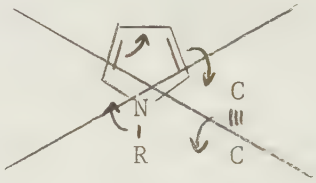


Cette hypothèse présente,en outre,l'avantage d'interpréter les faits suivants :

- lorsque l'azote n'est pas substitué et porte un hydrogène, il est impossible d'obtenir un composé de cycloaddition, l'attaque préférentielle étant plutôt nucléophile et se produisant au niveau de la liaison N-H.

- sauf dans le cas du N-benzyl pyrrole, on n'a jamais mis en évidence la formation d'un dérivé type MICHAEL avec des pyrroles N-substitués,

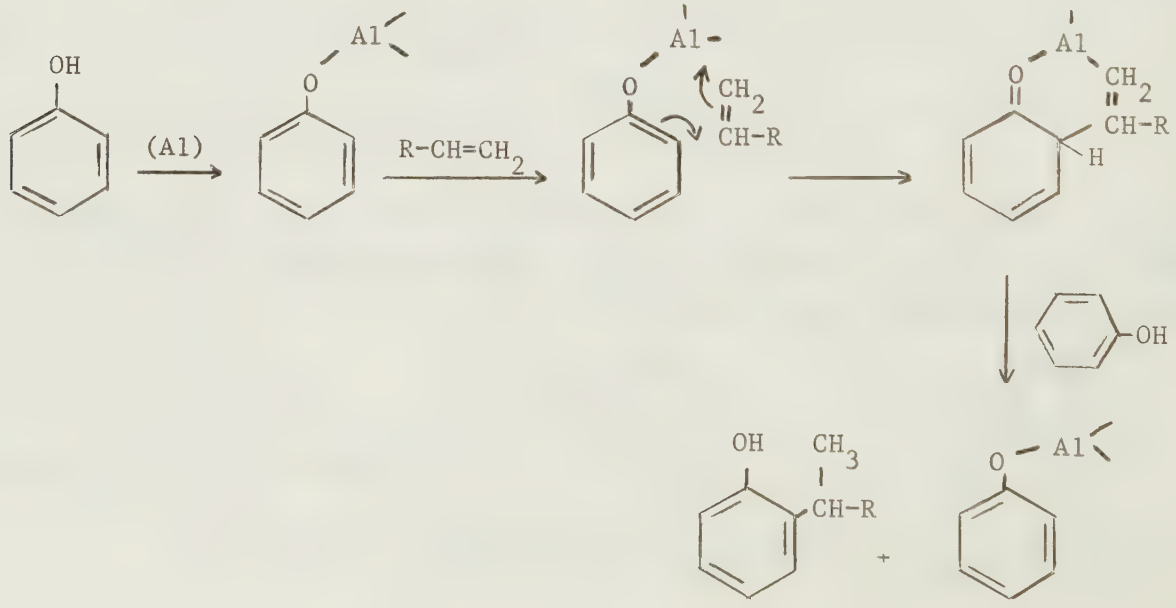




alors que, dans l'hypothèse du réarrangement d'un composé de cycloaddition, la discrimination devrait être moins nette.

Donc, bien que nous n'en n'ayons pour l'instant aucune preuve formelle, nous préférerons suggérer l'hypothèse d'un mécanisme de transfert cyclique.

De plus, un argument supplémentaire nous est apporté par les réactions d'orthoaddition des éthyléniques sur le phénol (58, 59). Elles conduisent à toute une série de composés substitués en 2 et en 2-6 et le mécanisme présente une grande similitude avec celui que nous proposons pour le pyrrole :



Or, on sait que le pyrrole a souvent été comparé au phénol pour sa grande réactivité vis-à-vis des substitutions électrophiles, on peut donc penser avoir affaire au même processus.

De toute façon, même si ce processus intervient, il n'est pas unique si l'on considère la foule de produits secondaires obtenus. En particulier, l'observation des dérivés non silicés II, IV et V ne s'explique pas encore très clairement.

CHAPITRE III

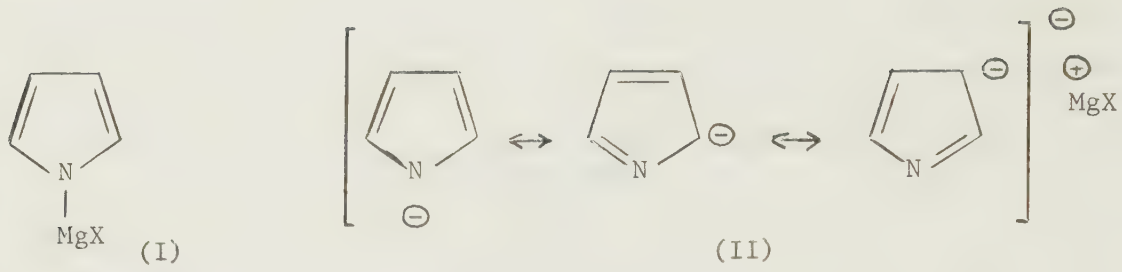
PROBLEME DE LA N- ET C- ALKYLATION

Les sels alcalins du pyrrole se forment dans la réaction du pyrrole avec les métaux dans l'ammoniac liquide (60) et, aussi, avec le potassium dans l'éther de pétrole (29) ou le toluène (61). Le pyrrole réagit, même, avec l'hydroxyde de potassium fondu.

Les sels de sodium et de lithium sont facilement formés à partir d'hydrure de sodium ou de butyl- ou phényllithium (60, 62, 63). Les réactifs de Grignard alkylés réagissent avec les pyrroles, en libérant l'alcane, pour conduire au pyrryl magnésium (64).

Ces composés métallés, préparés par l'une ou l'autre de ces méthodes, peuvent réagir avec les électrophiles pour donner des produits 1, 2 ou 3- substitués. Il y a cependant une grande différence dans les rapports des produits obtenus dans les réactions des halogénures d'alkyle avec les sels de métaux alcalins et les composés de Grignard.

Pourtant, des données RMN indiquent que les deux types de composés pyrryl-métal ont une structure similaire (65,66). Le composé de Grignard peut être formulé soit comme un pyrrole covalent N-substitué (I) soit comme une espèce ionique hybride de résonance (II).



(I) (II)

Dans les réactions de ces sels du pyrrole avec les halogénures d'alkyle et d'aryle, on a généralement observé que les halogénures de pyrrylmagnésium donnaient des pyrroles C-alkylés, alors que les pyrryl-sodium et pyrryl-potassium conduisaient à des N-alkyl pyrroles.

A. TRIEBS et A. DIETL (60) ont suggéré que la position d'attaque sur l'anion pyrryl, hybride de résonance, qui fait l'attaque nucléophile, est déterminée par le rayon ionique de l'ion métal. Ainsi les sels de sodium et de potassium (rayon ionique 0,98 et 1,33 Å respectivement) donnent essentiellement des pyrroles N-alkylés ; tandis que les sels de lithium et de magnésium (rayon ionique de 0,78 Å chacun) donnent essentiellement des pyrroles C-alkylés.

Cependant, cette généralisation n'est pas toujours vraie : si l'alkylation des halogénures de pyrrylmagnésium conduit à des quantités comparables d'isomères 2 et 3 et à un mélange de pyrroles polyalkylés (66, 67), certains auteurs ont mis en évidence un peu de N-alkylation (inférieure en général à 1 %) (68).

Les autres sels alcalins du pyrrole ont un comportement varié, surtout avec les halogénures d'allyle et de benzyle (69,70). Leurs réactions conduisent à des mélanges d'isomères 1 et 2, et à des traces d'isomère 3.

L'élévation de la température de réaction accroît la formation de dérivé 2-substitué et favorise la disubstitution qui elle-même ne provient que d'une alkylation ultérieure du dérivé 2-substitué.

L'influence des divers facteurs a été développée par C.A. VAN DER WERF et ses collaborateurs (70). Leurs conclusions sont les suivantes :

- pour un sel de métal donné, les solvants les plus polaires donnent le plus haut pourcentage de 1-alkylation et les moins polaires le plus bas pour-

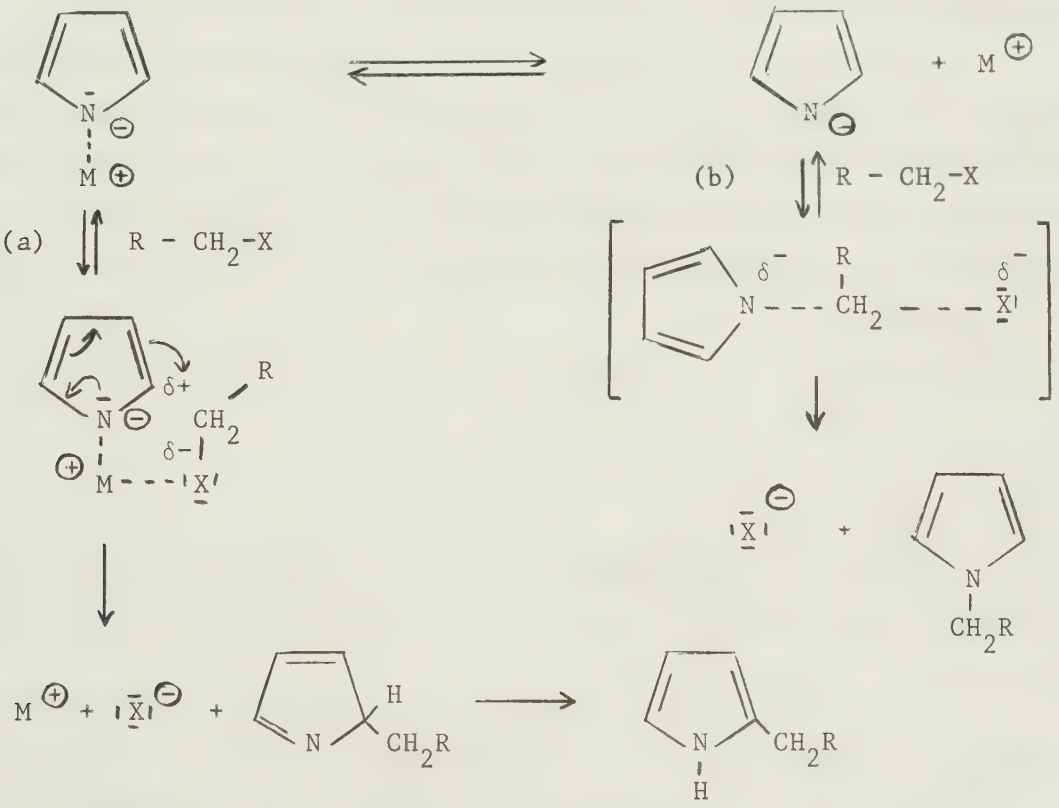
centage de 1-alkylation.

- pour un milieu donné, le pourcentage relatif de 1-alkylation croît avec la possibilité de coordination décroissante du cation : $Li^+ < Na^+ < K^+$.

- pour une série de sels dans un milieu donné, le pourcentage relatif de 1-alkylation tend à croître avec la solubilité décroissante du sel dans le milieu.

En conclusion, la dissociation du sel de métal alcalin favorise la 1-alkylation et l'association de la 2-alkylation.

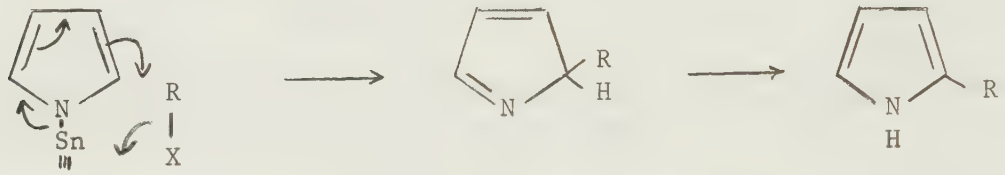
Sur cette base, ils postulent que l'alkylation homogène des sels alcalins du pyrrole, avec les halogénures d'allyle et de benzyle peut procéder de l'un des deux mécanismes, comme le montre la figure suivante :



Or, si nous reprenons les résultats que nous avons obtenus, on constate que, dans le cas des halogénures d'allyle et de benzyle, la majorité de la substitution s'effectue sur le carbone. Ceci est en accord avec l'idée que

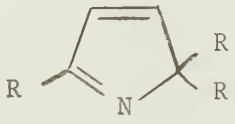
l'on peut se faire de la liaison étain-azote : à savoir qu'elle doit posséder un caractère covalent supérieur à celui de tous les sels envisagés par C.A. VAN DER WERF.

On peut donc penser que le mécanisme de la substitution fait intervenir le transfert électronique conduisant,dans un premier stade à une pyrrolénine.



Mais, s'il en est ainsi, les résultats obtenus lors de la substitution avec les chlorosilanes paraissent contradictoires,dans la mesure où le seul produit observé est le dérivé N- silicié.

Cependant, si l'on considère l'étape intermédiaire pyrrolénine, l'obtention du produit de N- ou C- substitution dépend exclusivement de l'aptitude relative des deux groupes liés au carbone sp^3 à migrer sur l'azote, or on sait que lorsque la polysubstitution amène à placer trois groupes alkyles en positions 2 et 5, la pyrrolénine intermédiaire est stable et peut être isolée (71,72).



Ceci montre sans ambiguité la difficulté que les groupes alkyles ont à migrer sur l'azote,alors que ce n'est pas le cas pour l'hydrogène lui-même.

En ce qui nous concerne, lorsqu'on effectue la réaction entre le tributylstannyl pyrrole et un chlorosilane, la situation est toute différente par le fait que la pyrrolénine intermédiaire possèderait un groupe silicié et un hydrogène sur le carbone sp^3.

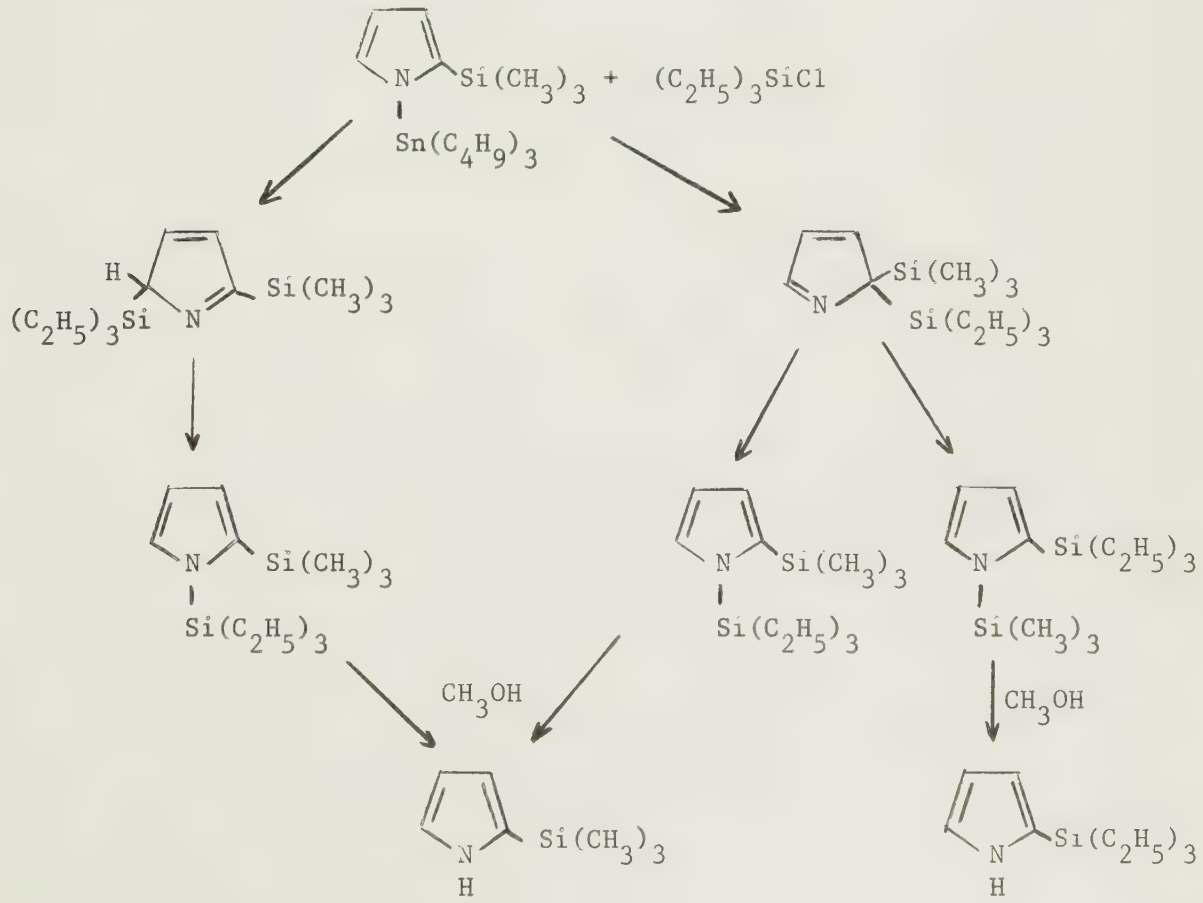
La compétition interviendrait donc entre le déplacement d'un groupe

silicié et l'hydrogène et, si l'hypothèse du mécanisme est correcte, seul le silicium migrerait.

Nous avons alors tenté l'expérience suivante, qui devait nous permettre de conclure : nous avons mis à réagir du triméthylsilyl-2 tributyl-stannyl-1 pyrrole avec du triéthylchlorosilane. Puis, par méthanolyse, nous avons supprimé toutes les liaisons métal-azote, et analysé la fraction silicièe restante.

L'obtention partielle de triéthylsilyl-2 pyrrole devait confirmer l'hypothèse du passage par la forme pyrrolénine. En effet, à ce stade, une partie des carbones sp^3 est substituée par deux groupes, l'un triméthylsilicié, l'autre triéthylsilicié, et, dans le réarrangement, la compétition à la migration s'effectue entre deux groupes siliciés, laquelle ne doit pas se produire avec une grande spécificité.

Le schéma suivant résume la série d'expériences précédentes :



Lors de la première expérience que nous avons effectuée, le chromatogramme montrait la présence d'un pic, alors non identifié, pouvant correspondre d'après le temps de rétention au triéthylsilyl-2 pyrrole, mais en quantité trop faible pour être isolé. Puis le même mélange, chromatographié quelques semaines plus tard, montrait la disparition totale de ce pic et l'apparition de N-triéthylsilyl pyrrole. Or, comme nous le verrons plus loin, les dérivés siliciés en position 2 s'isomérisent lentement en N-silyl pyrroles. Aussi, bien que malheureusement nous n'ayons aucune autre preuve de l'existence de ce composé, nous pensons avoir effectivement obtenu du triéthylsilyl-2 pyrrole ce qui confirmerait notre hypothèse de départ et serait un argument en faveur du mécanisme avancé par C.A. VAN DER WERF.

D E U X I E M E P A R T I E

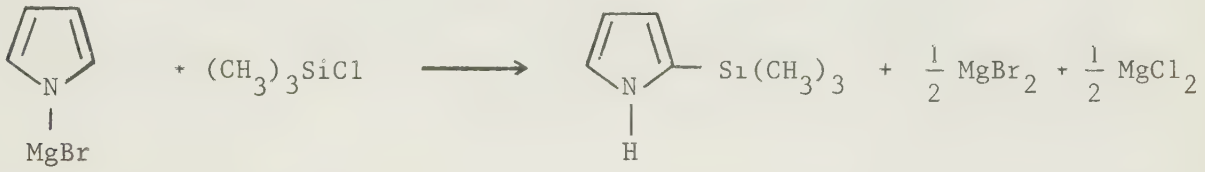
SYNTHESES, CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES

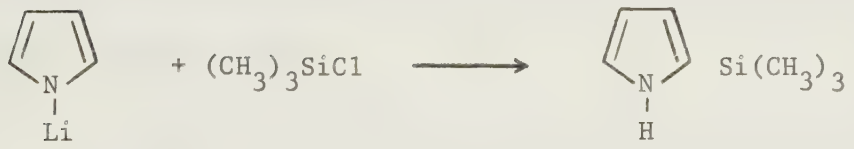
DE PYRROLES C-SILICIES

Comme nous l'avons annoncé dans un des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés au triméthylsilyl-2 pyrrole dans le but d'étudier son comportement vis-à-vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de le comparer à celui du N-triméthylsilyl pyrrole.

A notre connaissance, la littérature ne mentionne qu'une seule description de la préparation de ce composé, bien qu'il soit cité dans plusieurs brevets (73 , 74).

K.C. FRISCH et R.M. KARY (36, 75) ont obtenu un composé, qu'ils appellent pyrryl-2 triméthylsilane, par condensation du triméthylchlorosilane sur le bromure de pyrryl-magnésium ou le pyrryl-lithium.





Ce composé a un point d'ébullition de 149-152° (alors que celui du N-triméthylsilyl pyrrole est de 153) et son spectre infrarouge présente une forte bande d'absorption à 2,99 μ, caractéristique du groupe NH.

Nous avons envisagé ces deux réactions mais n'avons obtenu que du N-triméthylsilyl pyrrole et du pyrrole.

Une étude plus précise du spectre publié par les auteurs nous a fait remarquer la présence d'une bande à 9,8 μ, caractéristique du pyrrole, et nous avons vérifié la parfaite similitude de ce spectre avec ceux des mélan-

ges contenant des quantités variables de pyrrole et de N-triméthylsilyl pyrrole. Selon les concentrations, on voit les deux bandes à 2,99 et 9,8 μ varier en intensité.

Il semble donc que K.C. FRISCH et R.M. KARY aient considéré ce mélange pour faire leur attribution de structure, ce qui explique le peu de différence dans les valeurs des constantes physiques qu'ils annoncent, avec celles du N-triméthylsilyl pyrrole.

Ces auteurs se sont surtout basés sur le fait que les composés de Grignard du pyrrole ont une structure N-MgX et donnent, par substitution avec les halogénures d'alkyle, des dérivés C- substitués. La présence d'une forte bande d'absorption, caractéristique du groupement N-H, leur a semblé une preuve suffisante pour annoncer la substitution du groupe triméthylsilyle en position 2. Cette méthode était inadéquate dans notre cas. D'autre part, nous avons déjà vu qu'il n'a jamais été possible d'obtenir une preuve du réarrangement thermique de groupe en position 2 ou 3 à partir de la position 1.

Ne possédant aucun prodécé permettant la préparation du triméthylsilyl-2 pyrrole, nous nous sommes attachés à en réaliser la synthèse et ce sont ces essais que nous décrirons tout d'abord.

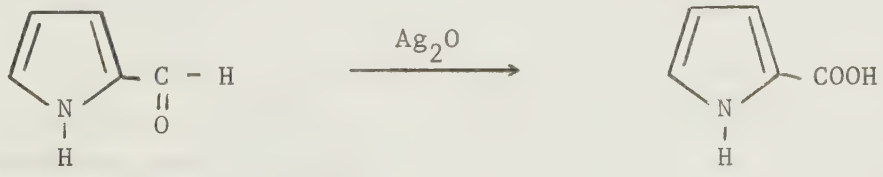
CHAPITRE I

PREPARATION DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

Après quelques essais infructueux de décarboxylation d'esters siliciés et stanniques de l'acide pyrrole-2 carboxylique, nous avons réussi à synthétiser, par voie organométallique, les pyrroles disiliciés en position 1 et 2, ce qui nous a, comme nous le verrons, rendu possible l'accès au triméthylsilyl-2 pyrrole.

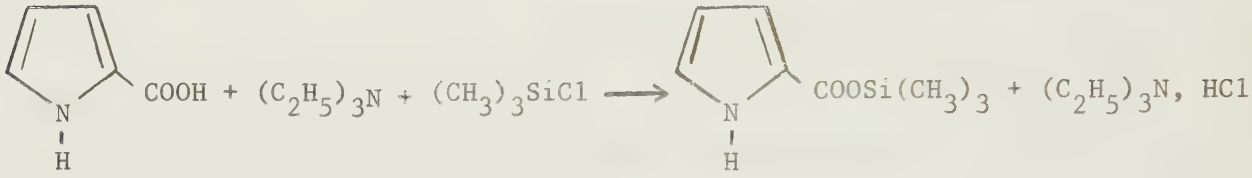
I - ESSAIS DE DECARBOXYLATION DES PYRROLES-2 TRIMETHYLSILYL ET TRIBUTYL-STANNYL CARBOXYLATES

L'acide pyrrole-2 carboxylique se prépare facilement par oxydation du pyrrole-2 aldéhyde par l'oxyde d'argent (76).



A partir de cet acide, nous avons préparé les deux esters suivants :

- pyrrole-2 triméthylsilyl carboxylate par action du triméthylchlorosilane, en présence de triéthylamine :



- pyrrole-2 tributylstannyl carboxylate par action du méthoxytributylétain :

Nous avons essayé de décarboxyler ces esters par chauffage, en présence de catalyseurs, dans les conditions résumées dans le tableau 9. En effet, diverses décarboxylations d'esters stanniques ou siliciés ont été décrites (77, 78), et nous pensions pouvoir appliquer cette méthode à l'obtention des dérivés souhaités.

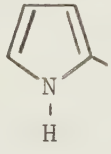
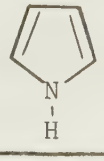
Composé	Conditions			Catalyseur
 $COOSiMe_3$	180	2 H	760 mm Hg	-
	150	1 H	30 mm Hg	BaO
	200	2 H	760 mm Hg	$CuCl_2$
	150	1 H	30 mm Hg	$CuCl_2$
	200	2 H	760 mm Hg	CuCl
	200	30'	30 mm Hg	CuCl
	140	18 H	30 mm Hg	Cu poudre
 $COOSnBu_3$	200	2 H	760 mm Hg	-
	150	15 H	30 mm Hg	Cu poudre

Tableau 9 - ESSAIS DE DECARBOXYLATION D'ESTERS

Dans aucun de ces cas nous n'avons observé de dégagement de gaz carbonique et l'ester de départ est resté inchangé.

II - POLYSUBSTITUTION DU PYRROLE PAR LE N-BUTYL LITHIUM

Notre hypothèse de départ est basée sur le fait que, s'il est possible d'obtenir un pyrrole disilicié en positions 1 et 2, il doit être possible de couper préférentiellement la liaison Si-N sans affecter la liaison Si-C, par exemple avec un alcool.

La première étape a consisté à préparer ce composé disilicié car, contrairement à ce que l'on obtient avec les halogénures d'alkyle (67, 69), on n'observe pas de polysubstitution dans les réactions du triméthylchlorosilane avec le pyrryl-lithium : la réaction du pyrrole avec un excès de n-butyl lithium donne uniquement, après carbonatation, l'acide pyrrole-1 carboxylique (79). Il ne semblait, donc, pas possible d'obtenir une seconde métallation avec un autre équivalent de n-butyl lithium, du moins dans le cas du pyrrole non substitué. Mais, B.A. ASHBY ayant mis en évidence une substitution en position 2, dans le cas du N-méthyl pyrrole (33) nous avons envisagé l'action du n-butyl lithium sur le N-triméthylsilyl pyrrole, puis nous l'avons étendue au pyrrole lui-même.

Lithiation du cycle pyrrole

Nous avons utilisé du n-butyl lithium préparé dans le pentane (80). Ce solvant présente plusieurs avantages par rapport à l'éther :

- la réaction de préparation peut être conduite à température ambiante, alors que l'éther demande un milieu réactionnel refroidi à -10°C, pour éviter la coupure du chaînon C-O-C.

- l'halogénure de lithium y est insoluble, et peut être éliminé par simple filtration.

- le n-butyl lithium peut être conservé longtemps en solution, sans altération, alors que dans l'éther diéthylique, à température ambiante, il est déjà décomposé à 50 % au bout d'une semaine (81).

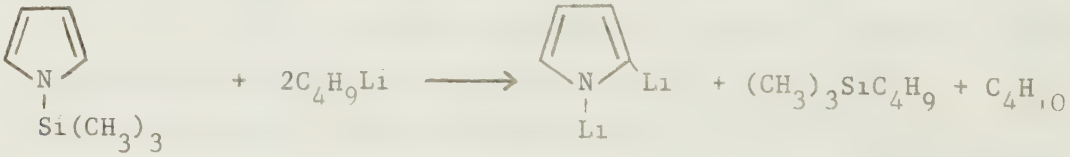
- le chlorure de butyle est beaucoup plus réactif que dans l'éther et l'excès en est facilement éliminé lors du changement de solvant.

Nos premiers essais de réaction du n-butyl lithium avec le N-triméthylsilyl pyrrole n'ont pas donné de résultats au reflux du pentane, ce qui nous a amenés à choisir un solvant plus lourd, l'heptane, afin de pouvoir utiliser des températures plus élevées.

Cependant, le n-butyl lithium se prépare très mal dans ce dernier solvant, (le rendement est inférieur à 20 %), ce qui nous a contraint à conserver le pentane comme solvant initial, puis à le remplacer par de l'heptane, par distillation sous vide, ce qui présente en outre l'avantage d'éliminer par la même occasion le chlorure de butyle en excès, gênant pour la suite de nos réactions.

En effet, lorsque le milieu réactionnel se trouve au reflux, le chlorure de butyle restant réagit avec le pyrryl-lithium formé et l'addition ultérieure de triméthylchlorosilane conduit à des pyrroles à la fois butylés et siliciés.

Si le n-butyl lithium reste sans effet à froid sur le N-triméthylsilyl pyrrole, à chaud, il se produit un dégagement gazeux. Ce gaz, recueilli sur une cuve à eau, a été identifié à du butane par chromatographie en phase gazeuse. Au reflux de l'heptane, nous avons, donc, une substitution sur le cycle en même temps qu'une coupure de la liaison Si-N, suivant :



La coupure de la liaison Si-N n'est sans doute pas totale, mais le résultat global de cette réaction montre qu'il est possible de substituer un hydrogène sur un carbone du cycle, par un atome de lithium, lorsque l'azote est bloqué.

On pouvait se demander s'il en serait de même avec le pyrryl-lithium, préparé directement à partir du pyrrole lui-même. Nous l'avons vérifié en faisant réagir deux équivalents de n-butyl lithium sur le pyrrole.

La première substitution sur l'azote a lieu dès la température ambiante et la seconde est possible au reflux de l'heptane.

L'action du triméthylchlorosilane sur le dérivé dilithien conduit au pyrrole bis-triméthylsilicié :

En réalité, la réaction n'est pas aussi simple et, outre la position 2, on observe une substitution du noyau sur la position 3 ainsi que des polysubstitutions en 2, 3 ou 2, 5, etc...

Nous n'avons pas cherché à séparer chacun des composés polysiliciés formés, mais traité toutes les fractions obtenues par le méthanol pour couper toutes les liaisons Si-N,et obtenir des pyrroles uniquement C-siliciés.

Nous avons pu ainsi isoler des fractions contenant les triméthylsilyl-2 et 3 pyrroles isomères avec les rendements moyens indiqués dans le tableau ci-après.

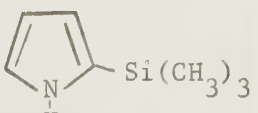
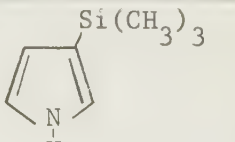
Produit de départ	Produits obtenus	
		
Pyrrole	6 %	10 %
N-triméthylsilyl pyrrole	23 %	10 %

Tableau 10 -

La séparation des différents isomères n'est pas possible par simple distillation. Le point d'ébullition du N-triméthylsilyl pyrrole est de 153°C, à pression atmosphérique, alors que ceux de ses isomères 2 et3 sont compris entre 180 et 200°C. Sous vide réduit,"l'écrasement"des températures d'ébullition est trop important pour permettre une séparation efficace.

Nous avons séparé ces produits par chromatographie en phase gazeuse préparative pour les obtenir purs, la distillation avec une colonne de type Haage nous ayant, au préalable, permis un enrichissement des diverses fractions.

L'identification des divers composés a été effectuée au moyen des techniques physico-chimiques à notre disposition, et fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II

CARACTERISTIQUES DES ISOMERES DU TRIMETHYLSILYL PYRROLE

Les trois isomères du triméthylsilyl pyrrole ont tout d'abord été caractérisés par leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

La présence d'une forte absorption due à la vibration de valence ν(NH) et les intensités d'intégration des massifs des spectres de résonance magnétique nucléaire permettent d'attribuer, sans ambiguïté, les structures des isomères 2 et 3.

I - SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres des trois isomères sont représentés sur la figure 5.

De nombreuses études, par infrarouge, ont été consacrées aux dérivés du pyrrole diversement substitués (82 à 87).
Les vibrations normales du noyau pyrrole peuvent être divisées en plusieurs types, dont les principaux sont les suivants :

a - vibrations de valence νNH autour de 3400 cm^{-1}

b - vibrations de valence νCH près de 3100 cm^{-1}

c - vibrations de valence νCC et νCN dans la région des 1600-1350 cm^{-1}

d - vibrations de déformation dans le plan δCH dans la région 1250-1000 cm^{-1}.

e - vibrations de déformation hors du plan γCH dans la région

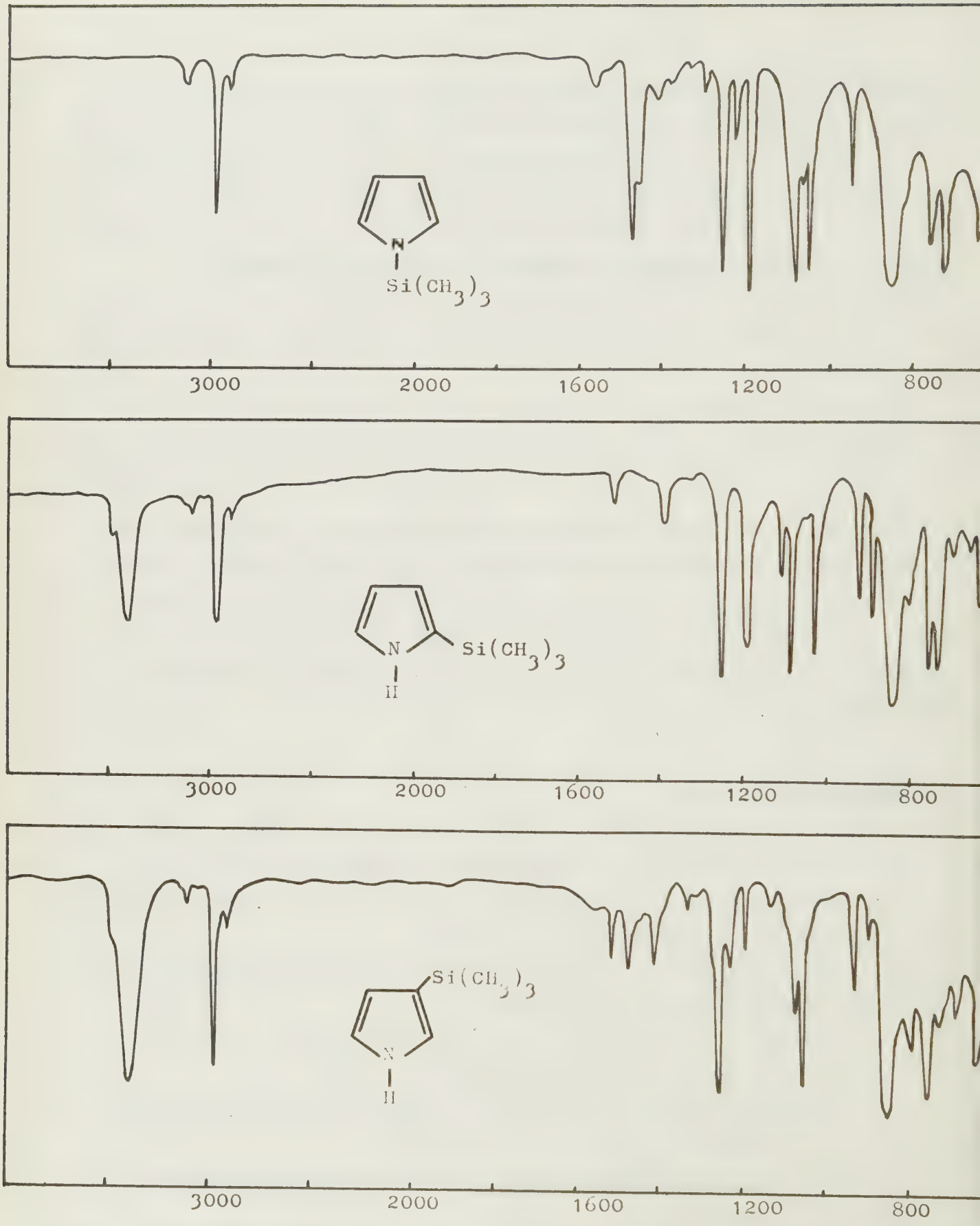


FIGURE 5 SPECTRES INFRAROUGE DES ISOMERES DU TRIMETHYLSILYL PYRROLE

1000-700 cm^{-1}

Dans notre cas, il faut aussi ajouter les bandes de vibration du groupe $Si(CH_3)_3$.

L'attribution des bandes du spectre du N-triméthylsilyl pyrrole a été faite par B.A.ASHBY (33), à l'exception toutefois de la vibration ν(SiN).

Pour notre part, nous nous sommes contentés d'une étude succinte de ces spectres, en vérifiant, cependant, qu'il ne pouvait y avoir de confusion dans l'attribution des structures.

La pureté des composés a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse avant analyse, et les spectres ont été comparés avec ceux du N-triméthylsilyl pyrrole et de son mélange avec le pyrrole, afin d'éviter l'erreur déjà signalée (36).

N-triméthylsilyl pyrrole

Pas plus que R. FESSENDEN (88), nous n'avons pu attribuer, sans ambiguïté, la bande correspondant à la vibration de valence ν(SiN). B.A. ASHBY a émis l'hypothèse qu'il pouvait s'agir de la bande à 1193 cm^{-1}, et C. GLIDEWELL et D.W.H. RANKIN (89) qui ont préparé le N-pyrrylsilane placent cette vibration vers 480 cm^{-1}.

Compte-tenu des résultats déjà acquis dans ce domaine (120) il semble peu vraisemblable de situer la vibration ν(SiN) dans les régions citées par les auteurs précédents. En effet, dans la plupart des cas, elle se situe entre 700 et 900 cm^{-1}.

D'autre part, comme cela a déjà été observé pour tous les substituants liés à un cycle aromatique (121), cette vibration peut être couplée avec celles du cycle pyrrole lui-même, conduisant à plusieurs absorptions, ce qui interdit l'attribution immédiate d'une seule fréquence à la vibration ν(SiN).

Triméthylsilyl-2 et 3 pyrroles

En dehors des bandes à 3400 cm^{-1} ν(NH) et 1250 cm^{-1} (δ(CH) du groupe

$Si(CH_3)_3$), la bande à 1032 cm^{-1}, dans le spectre du triméthylsilyl-2 pyrrole, a retenu notre attention.

Il ne peut s'agir d'une bande du pyrrole lui-même, qui présente une bande du même type, mais à 1015 cm^{-1}. Nous avons, par ailleurs, vérifié que l'addition d'un peu de pyrrole, dans du triméthylsilyl-2 pyrrole, fait apparaître dans le spectre infrarouge du mélange une bande à 1015 cm^{-1}, à côté de la bande à 1032 cm^{-1}.

De plus, d'après les études de spectres publiées par R.A. JONES (82), la plupart des dérivés 2-substitués du pyrrole présentent une bande identique entre 1045 et 1025 cm^{-1}.

Ces observations sont donc en accord avec notre attribution de structure.

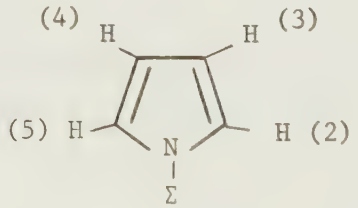
II - ETUDE DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

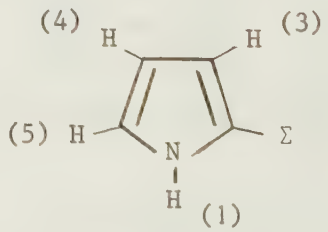
Les spectres des trois isomères sont représentés sur les figures 6 et 6'.

L'étude des composés hétérocycliques, furanne, pyrrole, thiophène, a fait l'objet de plusieurs publications (90 à 95).

D'une manière générale, les spectres des pyrroles substitués peuvent être étudiés de la même façon que ceux des furannes, à la différence près qu'il y a un couplage supplémentaire entre le proton N-H et chacun des autres protons du noyau.

Dans le cas de l'isomère N-substitué, le problème est simplifié car les protons H_2 - H_5 et H_3 - H_4 sont équivalents et donnent naissance à deux triplets respectivement à 6,16 et 6,64 ppm, les plus déblindés étant ceux adjacents à l'azote.





Le cas des autres isomères est plus compliqué, car les trois protons qui se trouvent sur le noyau, ne sont pas équivalents et le

couplage avec H_1 intervient. Cependant, l'attribution des structures est facilitée, car dans tous les cas le proton H_5 est à champ faible alors que le proton H_4 se trouve être le moins déblindé.

L'attribution des structures des isomères 2 et 3 a été faite par comparaison de leurs spectres avec ceux de pyrroles diversement substitués publiés dans la littérature (92 ,96).

On peut remarquer que le proton H_4 a un déplacement chimique qui ne varie pratiquement pas d'un isomère à l'autre (6,16 - 6,18 ppm) et que l'influence du groupe triméthylsilyle est faible, puisque les protons H_2 et H_5 de l'isomère 3 sortent au même endroit.

III - SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Le but principal de l'étude en spectrométrie de masse était de s'assurer que nous avions bien les trois isomères du triméthylsilyl pyrrole, par vérification de la masse de l'ion moléculaire (M = 139).

Ces spectres ont été faits par la technique masse-chromatographie couplée et, dans ces conditions, ils ne sont pas normalisables. Nous les avons cependant représentés sur la figure 7. On peut dire que la fragmentation reste la même et que seules les intensités relatives des pics varient légèrement, par rapport à celles des pics des spectres obtenus à partir du produit pur.

Le pic de base est toujours le pic (M - 15), obtenu par perte d'un groupe méthyle. Le pic moléculaire ne représente qu'une partie de ce pic de base, et il est deux fois plus important pour l'isomère 1 que pour les autres.

Il est étonnant, dans le cas des isomères 2 et 3 du triméthylsilyl pyrrole, de ne pas observer le pic (M - 1) que nous pourrions attendre par comparaison avec les méthyl pyrroles (97).

On constate, d'autre part, que la perte du groupe pyrryle

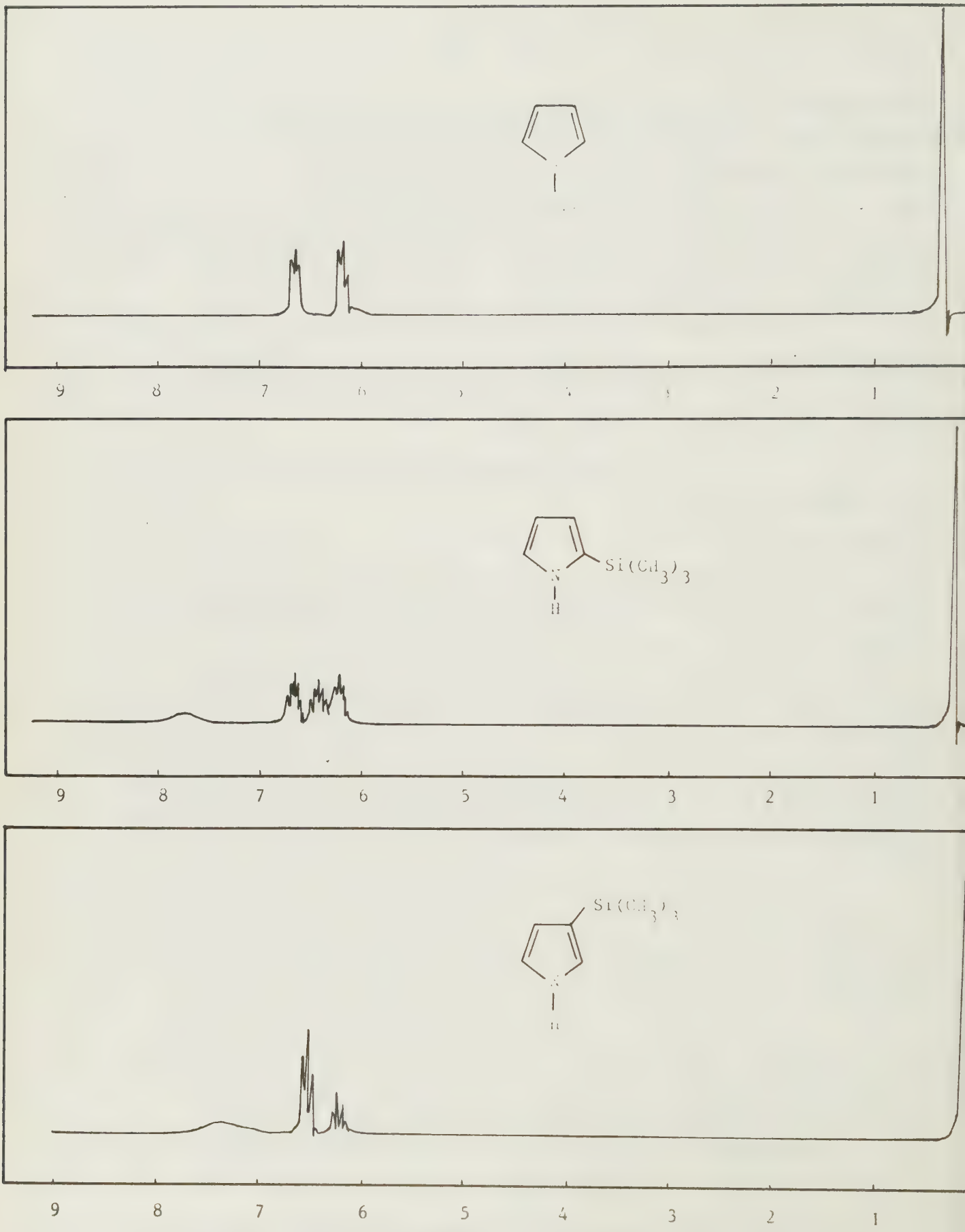


FIGURE 6 SPECTRES RMN DES ISOMERES DU TRIMETHYLSILYL PYRROLE

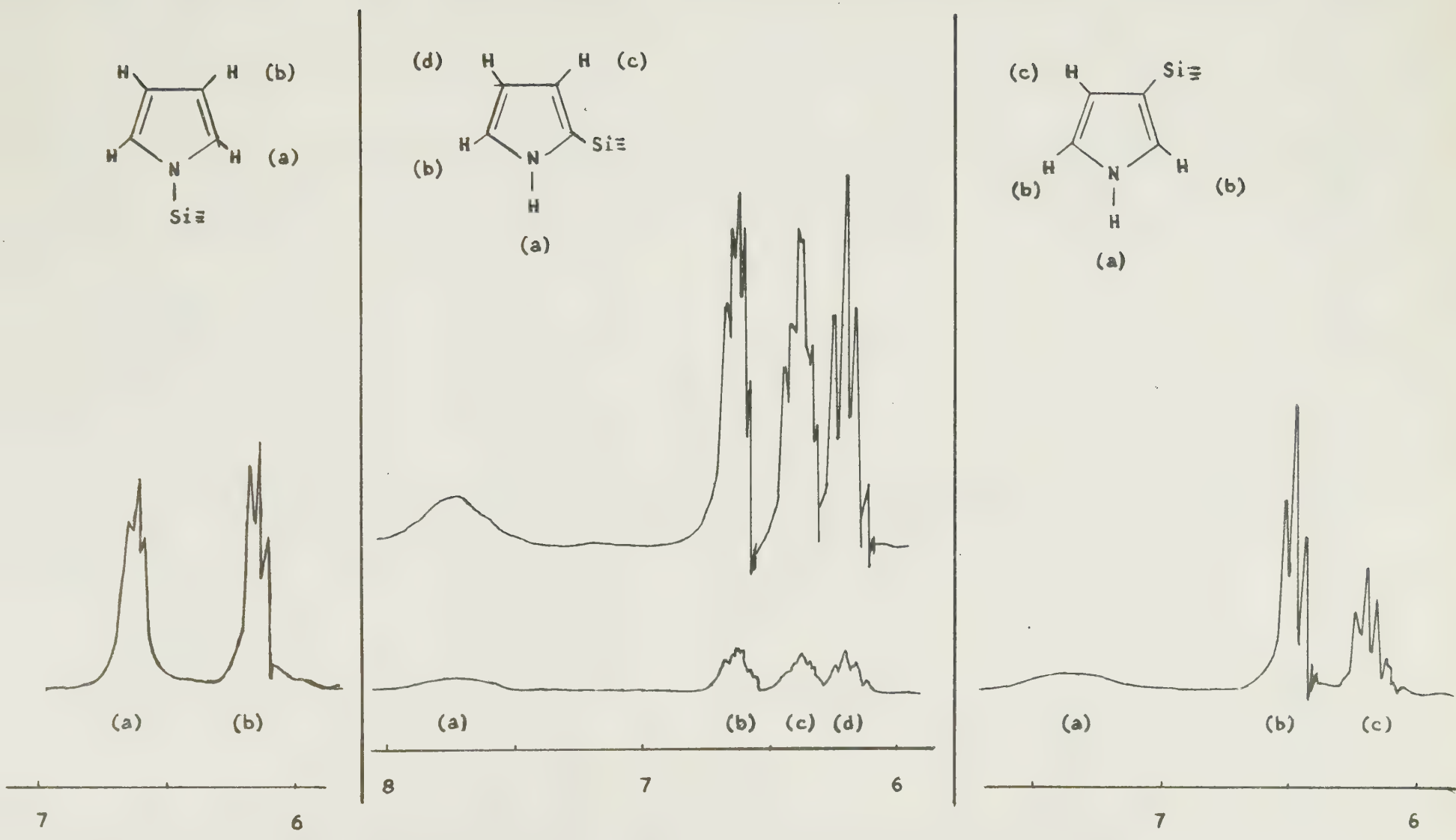


FIGURE 6'

(M = 66) pour donner le pic de masse 73 ($^{+}SiMe_3$) est beaucoup plus facile avec l'isomère 1.

IV - SPECTROGRAPHIE ULTRAVIOLETTE

Les spectres ultraviolets du pyrrole et des isomères 1 et 2 du triméthylsilyl pyrrole ont été effectués dans le cyclohexane, pour la région de 200 à 250 mμ.

Les longueurs d'ondes du maximum d'absorption sont rassemblées ci-dessous :

Composé	λ max (mμ)
pyrrole	210
N-silyl pyrrole	214
silyl-2 pyrrole	223

- Tableau II -

L'introduction d'un groupe triméthylsilyle sur le noyau pyrrole fait apparaître un léger effet bathochrome. Cependant, il est difficile de tirer une quelconque conclusion de ce déplacement car, d'après les travaux publiés (98), il ne semble pas y avoir de relation nette entre l'effet électronique d'un substituant et son influence sur l'absorption ultraviolette.

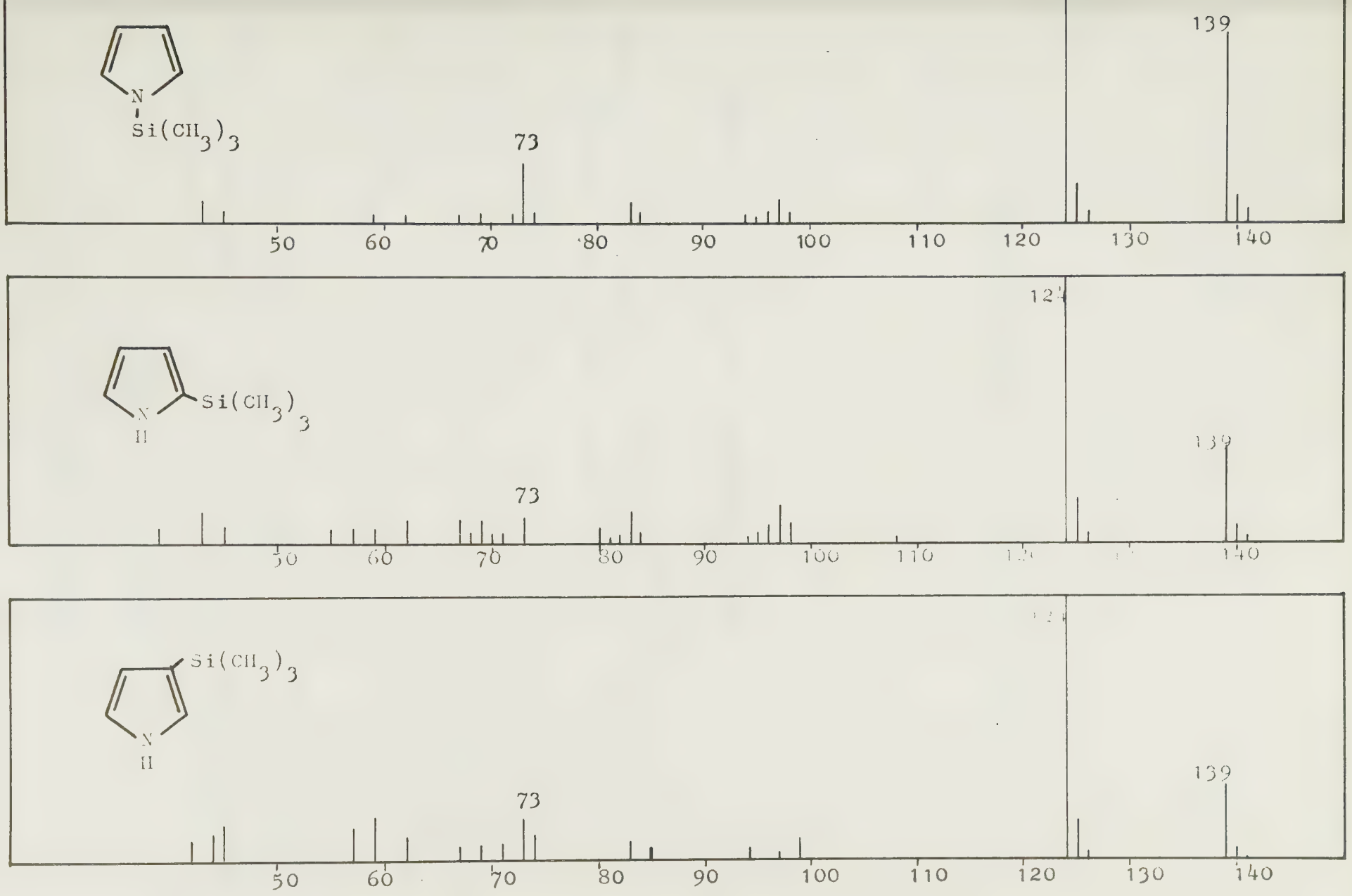


FIGURE 7 SPECTRES DE MASSE DES ISOMERES DU TRIMETHYLSILYL PYRROLE

CHAPITRE III

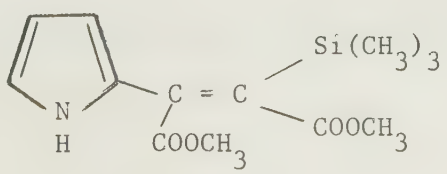
ETUDE DE LA REACTIVITE DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

I - REACTIONS AVEC L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE

Le but initial de la synthèse du triméthylsilyl-2 pyrrole était d'étudier son comportement vis-à-vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de le comparer avec celui de l'isomère N-silicié.

Malheureusement, les difficultés de synthèse que nous avons rencontrées ne nous ont jamais permis de disposer de quantités suffisantes de produit de départ pour permettre une séparation efficace des produits de réaction. Nous avons dû nous contenter de faire cette étude par chromatographie en phase gazeuse, pour des réactions portant en général sur 1 à 2 g de produits et conduites dans les mêmes conditions qu'avec le N-triméthylsilyl pyrrole.

Il semble d'après nos résultats (temps de rétention, spectres RMN), que nous obtenions le même mélange de composés en position 2 du pyrrole, contenant en grosse majorité le produit d'addition ayant l'atome de silicium sur la chaine latérale :



Cela nous amène à formuler l'hypothèse, sans avoir de preuves expérimentales formelles, que les deux dérivés siliciés ont un comportement semblable vis-à-vis du diester acétylénique.

Dans ce cas :

- l'espèce réagissante est le triméthylsilyl-2 pyrrole par isomérisation du dérivé N-silicié

- ou inversement, c'est le dérivé N-silicié qui réagit et l'isomérisation s'effectue en sens contraire

- ou bien encore, un mécanisme différent de ceux que nous avons envisagé, intervient.

Nous avons effectué une réaction de compétition afin de voir s'il y avait une différence de réactivité des deux isomères vis-à-vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle : partant d'un mélange de N-triméthylsilyl pyrrole et de triméthylsilyl-2 pyrrole avec un excès de diester, nous avons constaté une disparition beaucoup plus rapide de l'isomère N-silicié, comme l'indique le tableau suivant :

temps de réaction (heures)	0	4	12	28
N-triméthylsilyl pyrrole	100 %	84 %	48 %	8 %
triméthylsilyl-2 pyrrole	100 %	93 %	69 %	35 %

- Tableau 12 -

Il fallait, cependant, envisager la possibilité d'une isomérisation : cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

II - ISOMERISATION

Diverses isomérisations de pyrroles substitués sont décrites dans

la littérature. Elles peuvent avoir lieu soit par irradiation ultraviolette, soit par chauffage, mais toutes vont dans le sens de la transformation de dérivés N-substitués en C- dérivés (32, 99 à 104).

Dans notre cas, le triméthylsilyl-2 pyrrole, à température ambiante, s'isomérise lentement en N-triméthylsilyl pyrrole.

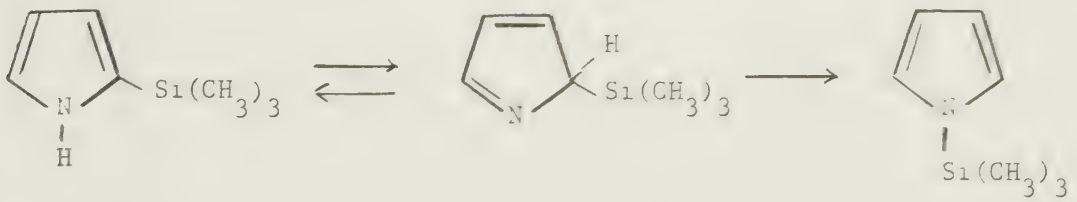
Cette transformation est relativement lente puisqu'un échantillon de 0,6 g a mis près de 1000 heures pour se transformer, irréversiblement, en son isomère N-silicié. Cette isomérisation s'accompagne de l'apparition de pyrrole, vraisemblablement due à l'hydrolyse.

L'évolution du phénomène est rapportée dans le tableau 13 et la courbe représentative sur la figure 8.

Nous avons tenté de favoriser cette isomérisation mais les différents essais effectués en présence d'acides ou de bases de LEWIS tels que le chlorure de tributylétain ou le dichlorure de dibutylétain à 100°, ou la triéthylamine à température ambiante, n'ont pas été très concluants, dans le sens d'une accélération nette de la réaction.

Nous avons également vérifié que le processus inverse ne se produisait pas, non seulement thermiquement, mais aussi en présence d'ultraviolets.

Nous pensons que cette réaction s'effectue une fois encore par l'intermédiaire d'une forme pyrrolénine donnant irréversiblement l'isomère N-silicié.



Aucune preuve physicochimique ne peut être retenue en faveur de cette hypothèse, en particulier, il n'y a pas de bande en infrarouge dans la région 6 - 6,15 μ, caractéristique du groupe C=N des pyrrolénines Δ_1

(105,106), ce qui est logique compte tenu de la vitesse de son réarrangement en dérivé N-silicié.

C'est en partie pour vérifier l'existence de cette forme II que nous avons entrepris la manipulation consistant à fixer un étain sur l'azote de l'isomère,puis à l'échanger avec un groupe triéthylsilyle. Dans le cas du passage par une forme pyrrolénine, nous avons, statistiquement, autant de chance d'obtenir la migration de l'un ou l'autre groupe silicié.

Les résultats que nous avons obtenus ont déjà été exposés, à la fin de la première partie.

Nous constatons, donc, que l'isomérisation intervient et que, bien qu'elle soit lente à température ordinaire, elle peut être plus rapide dans les conditions réactionnelles. Ceci peut donc expliquer la similitude des réactions observées.

On pouvait se demander, pourtant, la raison de ce sens d'isomérisation. En effet, on pourrait invoquer une stabilisation plus grande de la liaison Si-N par rapport à la Si-C, allant dans le sens des transpositions Si-C en Si-O signalées par BROOK. Mais, tous les résultats précédents montrent que, bien que la liaison Si-N,ou Sn-N,soit plus solide que dans les autres amines organométalliques, la réactivité du cycle pyrrole semble peu affectée par cette substitution. Nous avons alors demandé à la chimie théorique de préciser un peu l'état fondamental de ces différents isomères.

Temps (heures)	Pyrrole	N-Si	2 Si	Temps (heures)	Pyrrole	N-Si	2 Si
0	-	1,2	98,8	452	8,8	19,2	72,0
15	-	1,4	98,6	567	10,2	25,5	64,3
39	-	2,2	97,8	615	13	29,3	57,7
48	-	2,6	97,4	663	15	33,4	51,6
63	-	2,8	97,2	689	16,2	35,8	48,0
111	-	3,0	97	735	16,9	39,6	43,5
160	-	5	95	783	17,9	46,4	35,7
184	2,3	5,7	92	791	18,1	49,0	32,9
232	3,4	7,5	89,1	833	20,6	53,3	26,1
284	4,2	8,8	87	857	21,2	55,4	23,4
326	4,8	11	84,2	903	21,1	65,3	13,6
350	5,5	11,7	82,8	951	24,9	66,5	8,6
358	6,6	13,9	79,4	1000	26,6	69,4	4,0
384	7	14,8	78,3	1023	27,1	71,9	1
401	7,7	15	77,3	1071	28,6	71,4	-
448	8,2	18,2	73,6	1119	29,4	70,6	-

Tableau 13 - ISOMERISATION DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE EN N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE

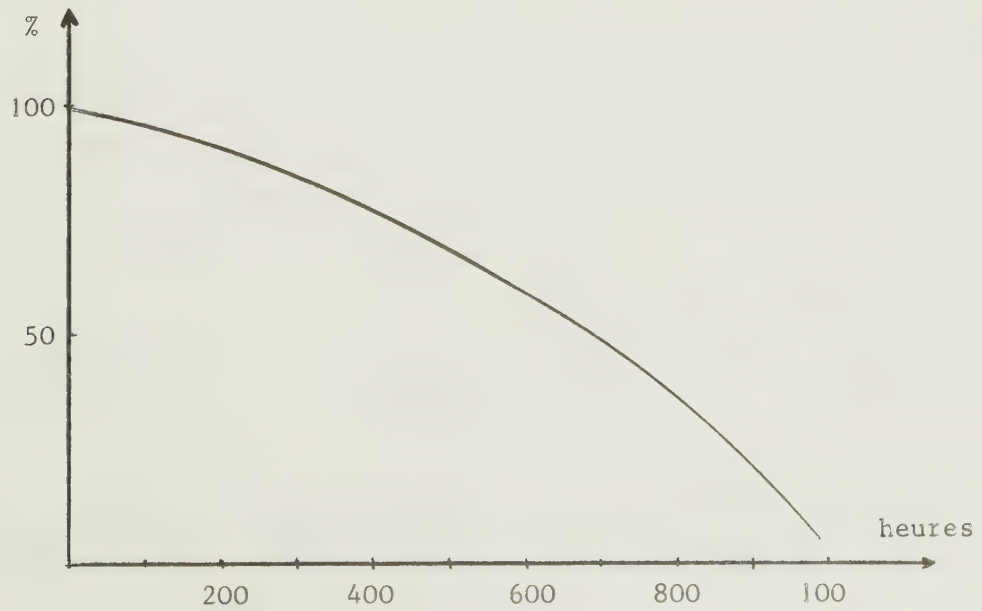


figure 8

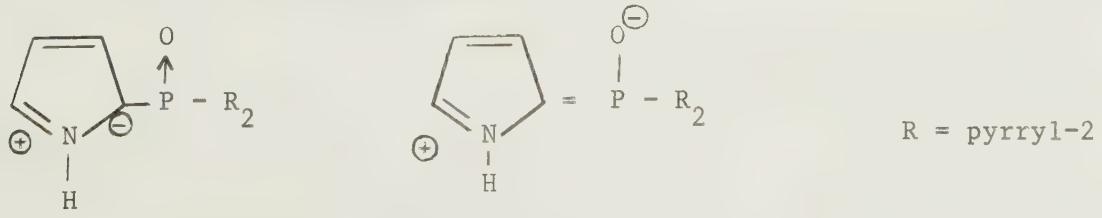
CHAPITRE IV

ETUDE THEORIQUE DES SILYL PYRROLES

La formation de liaisons π faisant intervenir le recouvrement d'une orbitale d du phosphore avec une orbitale p d'un atome adjacent a été nettement établie pour un certain nombre de composés phosphoryl tétracovalent (107, 108).

La mise en évidence de ces liaisons d_π-p_π a été déduite le plus souvent de l'étude du spectre ultraviolet. La formation de cette liaison entraine, en effet, un déplacement bathochrome des bandes, par rapport à celles du composé non substitué (109, 110, 111).

Ceci a été mis en évidence avec les oxydes de phosphine R_3PO lorsque les substituants R sont des noyaux pyrroles (112, 113, 114, 115).
L'étude des oxydes de tripyrryl-2 phosphine a clairement démontré l'existence d'une liaison d_π-p_π entre le carbone 2 et le phosphore, ce qui a permis d'écrire les formes canoniques suivantes :



R = pyrryl-2

Il était donc logique de penser que le silicium, plus encore que le phosphore, était à même de permettre l'établissement de liaisons d_π-p_π.

D'autre part, le léger effet bathochrome observé dans les spectres U.V. des isomères 1 et 2 du triméthylsilyl pyrrole pouvait confirmer cette hy-

pothèse.

Nous avons voulu le vérifier par le calcul en comparant les structures électroniques du pyrrole et de ses dérivés siliciés.

Ces calculs ont été effectués en collaboration avec l'équipe de Monsieur le Professeur DESCHAMPS, à la Faculté des Sciences de Pau, que nous remercions vivement à cette occasion.

I - DEFINITION DES INDICES UTILISES DANS LES FIGURES

a - Indices de charges

Ils sont de deux types :

- charge totale
- charge π

Pour obtenir l'indice de charge σ, il suffit de faire la différence entre les deux précédents.

Pour avoir la charge réelle totale, σ ou π, il faut soustraire le nombre d'électrons de valence à l'indice de charge en sachant que :

N = 5 électrons dont 2 π
C = 4 électrons dont 2 π
Si = 4 électrons dont 0 π
H = 1 électron, dont 0 π

b - Indices de liaisons

Ils traduisent le caractère de double liaison et ne sont définis que pour le système π.

L'évolution de l'indice de liaison π indique le caractère plus ou

moins fort de double liaison ou de deux atomes.

c - Indices de WIBERG

Ces indices traduisent le caractère de localisation des liaisons ($\sigma + \pi$).

Leur définition est différente de celle des indices de liaison π et leur valeur varie de 0 à 2.

En première approximation, on peut les interpréter comme les indices de liaison π, et ils sont pratiques quand il n'y a que des liaisons σ ou des liaisons de type $d_\pi - p_\pi$.

d - Energie de liaison (E_2)

C'est l'énergie de la molécule moins l'énergie des atomes isolés. Elle est exprimée en unité atomique (1uA = 27, 210 ev).

II - RESULTATS

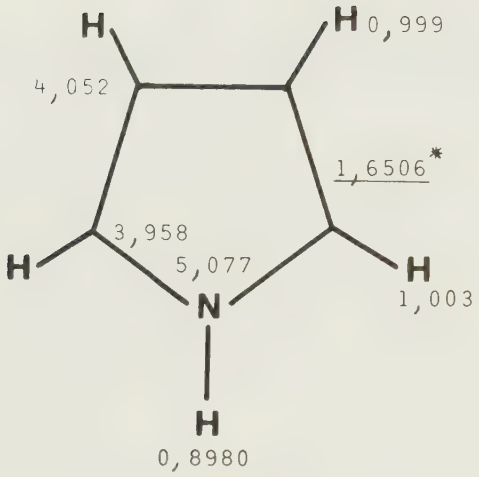
Les calculs ont été effectués pour les composés suivants :

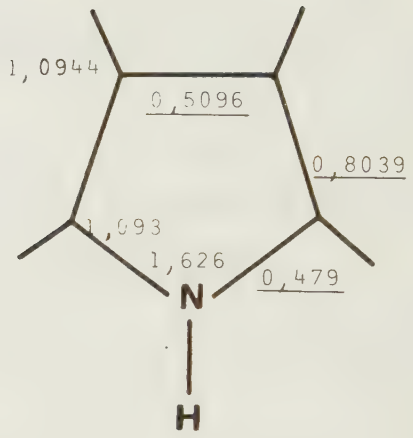
- pyrrole (A) et son ion pyrryl (A')
- N-triméthylsilyl pyrrole (B)
- triméthylsilyl-2 pyrrole (C) et son ion (C')
- pyrrole-1 aldéhyde (D)

Les résultats relatifs aux différents composés sont représentés sur les figures 9, 10, 11.

On peut les résumer ainsi.

A PYRROLE



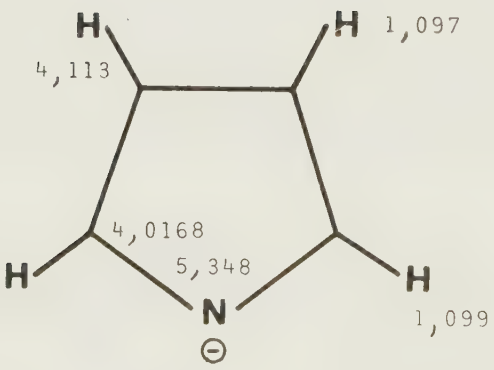


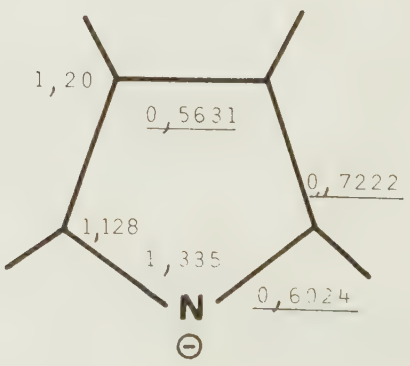
E_L = -4,8564 u.A.

charge totale

charge π

A' ION PYRRYL

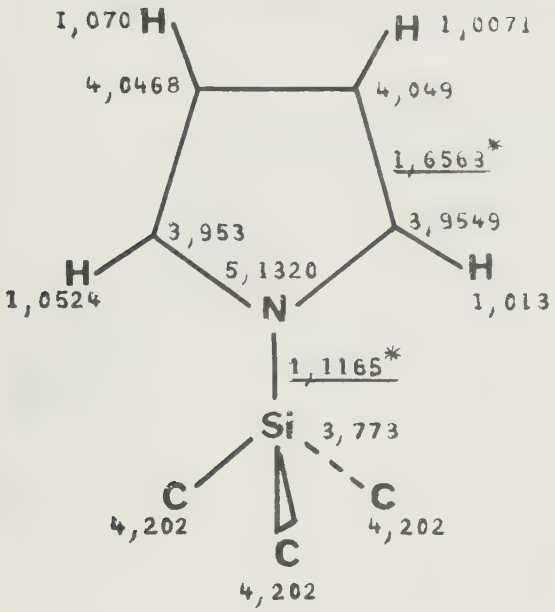


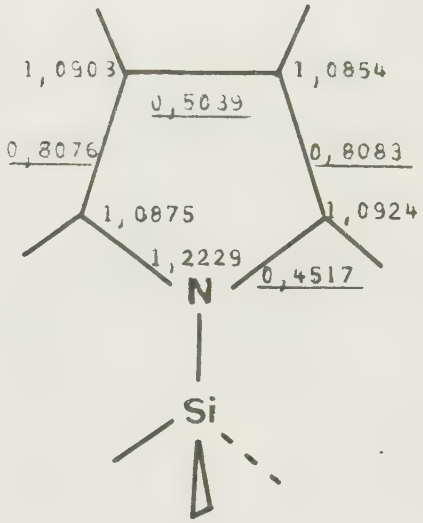


E_L =-4,6523 u.A.

FIGURE 9

B N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE



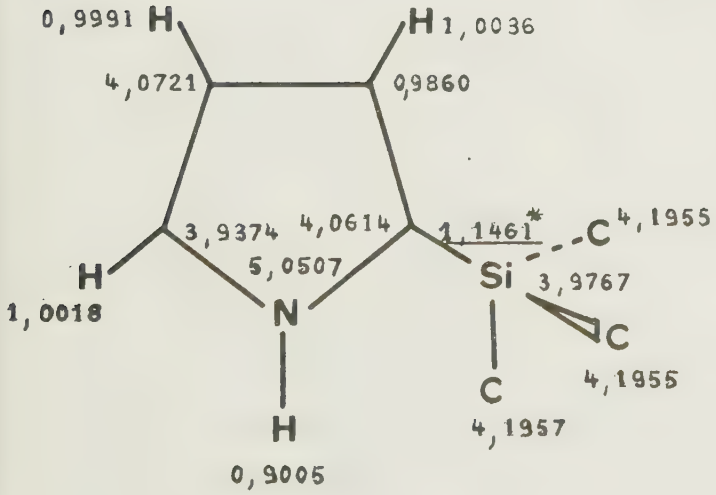


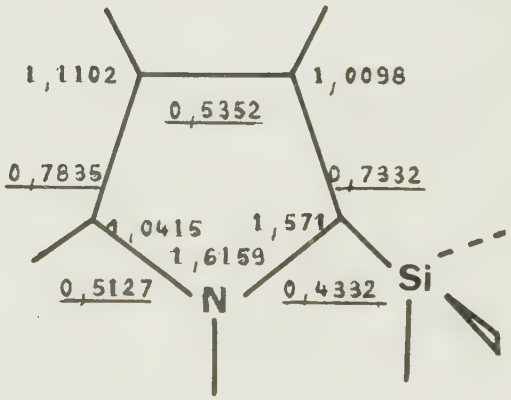
E_L =-9,0789 u.A.

charge totale

charge π

C TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE



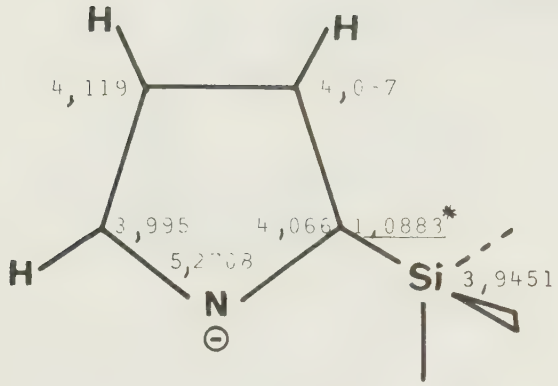


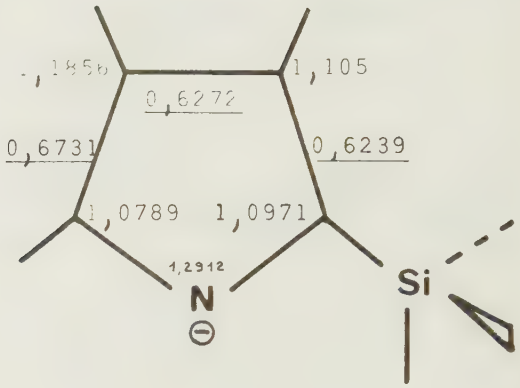
E_L =-9,0731 u.A.

* indice de Wiberg

FIGURE 10

C' ION TRIMETHYLSILYL-2 PYRRYL



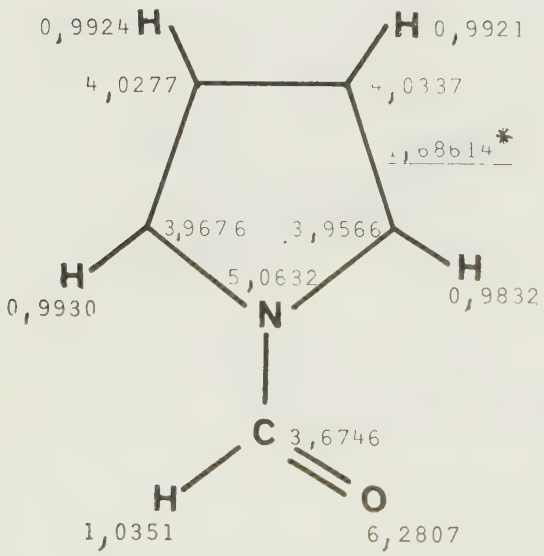


E_L = -8,8926 u.A.

charge totale

charge π

D PYRROLE-1 ALDEHYDE



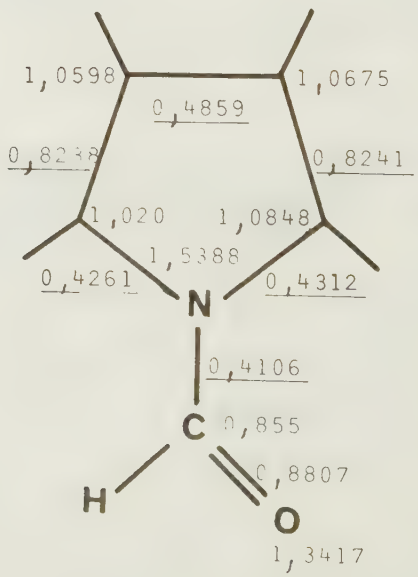


Figure 11

a - Localisation des doubles liaisons C_2-C_3

Le tableau suivant exprime l'indice de liaison π de la liaison C_2-C_3 en fonction des différents substituants du noyau pyrrole.

Substituant	(N→C(=O)H (D)	(N→H (A)	(N→Si$(CH_3)_3$ (B)	(C→Si$(CH_3)_3$ (C)
Indice de liaison π	0,8240	0,8039	0,808	0,733

La variation de l'indice de WIBERG est la même. Il n'y a pas d'augmentation de cet indice de liaison pour les dérivés siliciés par rapport au pyrrole lui-même.

b - Stabilité des formes

Ce calcul montre que le N-triméthylsilyl pyrrole est plus stable que le triméthylsilyl-2 pyrrole.

On a donc :

$$B \longleftrightarrow C \qquad \Delta E = + 0,0058 \text{ u.A}$$
$$= 3,64 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur positive de l'énergie indique que l'équilibre est déplacé vers B, et correspond à une proportion de 99,5 % de l'isomère N-silicié, à température ambiante, ce qui correspond bien au sens de déplacement de l'équilibre.

c - Valeurs de pK

Si l'on considère les énergies des équilibres suivants :

ΔE = 0,2041 uA

ΔE = 0,1805 uA

En se référant à ces valeurs on voit que le triméthylsilyl-2 pyrrole serait beaucoup plus acide que le pyrrole lui-même.

d - Comparaison des liaisons Si-N et Si-C

Les valeurs des indices de WIBERG (> 1) montrent un caractère de double liaison net,et un peu plus fort dans le cas du composé C (1,1461 contre 1,116).

Cette différence indique que la liaison Si-N est plus fragile que la liaison Si-C.

Cependant, quand on compare ce composé C et son ion C' on constate une très forte diminution du caractère de double liaison de la liaison Si-C pour l'ion (1,0883).

Cette remarque peut faire penser à une hypothèse de mécanisme qui expliquerait les résultats observés pour la réaction d'isomérisation du triméthylsilyl-2 pyrrole.

L'isomérisation se ferait en deux étapes. La première serait l'ionisation du composé C par perte d'un proton, réaction relativement facile qui serait suivie d'une attaque nucléophile intramoléculaire du dou-

blet de l'azote sur le silicium, ce qui produirait l'isomérisation. Le chemin réactionnel aurait alors l'aspect suivant :

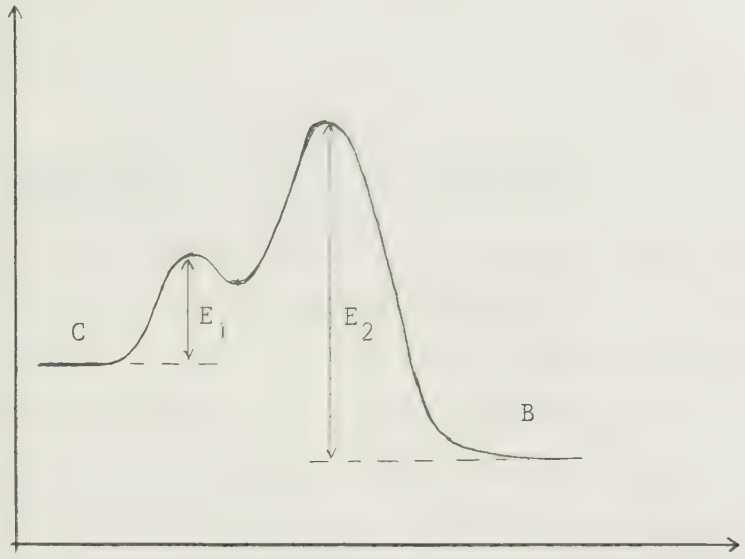
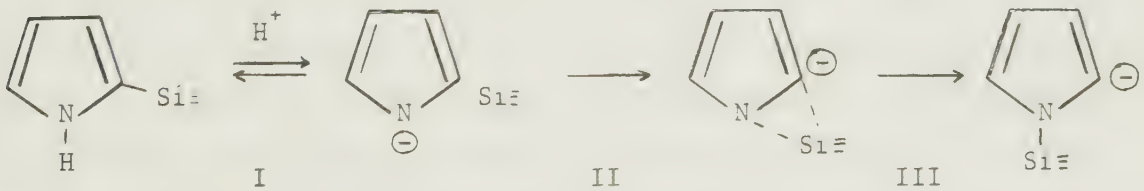


figure 12

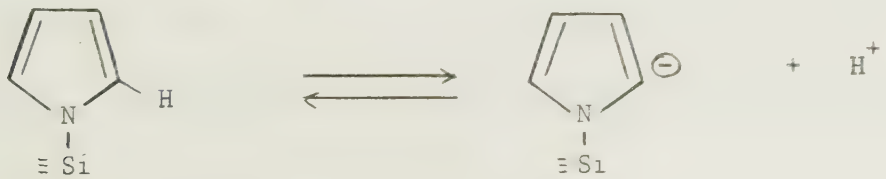
L'énergie E_1 correspondrait sensiblement à l'énergie de formation de l'anion C', et serait très inférieure à l'énergie E_2, traduisant l'énergie du carbanion portant la charge sur le carbone 2.

Ceci expliquerait la non réversibilité de la réaction du fait de la très forte barrière de potentiel à franchir.

La réaction pourrait s'écrire ainsi :



La réversibilité de l'étape III nécessiterait sensiblement une énergie correspondant à la réaction :



Cette énergie serait beaucoup plus forte que E_1.

Cependant, un tel processus impliquerait la mise en oeuvre d'une énergie considérable correspondant à la formation des ions séparés. Ceci étant incompatible avec les faits expérimentaux observés, nous ne pensons pas avoir affaire au mécanisme ci-dessus.

Ces résultats permettent cependant de tirer quelques conclusions :

- l'indice de double liaison diminue fortement dans le triméthylsilyl-2 pyrrole et ce composé serait le plus aromatique.

- la liaison Si-N a un certain caractère de double liaison.

- le triméthylsilyl-2 pyrrole est beaucoup plus acide que le pyrrole et la liaison Si-C est déstabilisée dans l'anion résultant.

La vérification de ce dernier point était possible par des techniques physicochimiques, et c'est ce que nous nous sommes attachés à réaliser par l'étude infrarouge comparée du pyrrole et du triméthylsilyl-2 pyrrole.

CHAPITRE V

COMPARAISON DES ACIDITES DU PYRROLE ET DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

L.J. BELLAMY et H.E. HALLAM (116, 117), ont suggéré que le déplacement de fréquence dans un solvant, observée dans la région infrarouge, pour une fréquence d'élongation X-H, est due à une association dipolaire soluté-solvant, plutôt qu'à des effets de constantes diélectriques.

Ils ont étudié la nature des effets de solvant par la comparaison directe des déplacements relatifs de la fréquence X-H de deux solutés différents dans une variété de solvants. Ainsi les propriétés intrinsèques des solvants sont éliminées puisqu'ils se conduisent de la même façon dans les deux cas.

Ces auteurs ont montré que les pentes (S) des droites, obtenues en rapportant les déplacements relatifs des fréquences aux déplacements correspondants d'une bande d'absorption de référence (par exemple ν_{NH} du pyrrole), variaient dans le même sens que la polarité des liaisons X-H, telle qu'elle est mesurée par le pKa de la molécule.

Puisque le pKa dépend de la nature du solvant, E.A. CUTMORE et H.E. HALLAM (118) ont proposé que cette valeur S de la pente, indépendante d'un solvant particulier, fournit une bonne mesure de l'acidité intrinsèque.

S.W. JARVIE et D. LEWIS (119) ont utilisé cette méthode pour dé-

terminer la capacité à former des liaisons hydrogène du groupe NH dans plusieurs types différents de silylamines substituées.

Dans le but de comparer les acidités du pyrrole et du triméthylsilyl pyrrole, nous avons donc étudié les déplacements de la fréquence de valence ν_{NH} libre de ces deux composés dans différents solvants.

Résultats

Le tableau 14 donne les fréquences de vibration NH du pyrrole et du triméthylsilyl-2 pyrrole. La fréquence de référence est celle observée dans l'hexane, solvant complètement apolaire. Nous avons préféré cette référence à celle de la fréquence à l'état vapeur, car les facteurs qui produisent un déplacement de fréquence, lorsque l'on passe d'un solvant à un autre ne seront pas nécessairement les mêmes que ceux qui déterminent l'effet d'un changement de phase. D'autre part, le choix de la référence est important car elle amène ou non la droite à passer par l'origine. Le point de référence idéal pour des études comparatives de cette sorte est la fréquence dans des solutions de solvants n'ayant aucune polarité, tel le n-hexane.

A la lecture du tableau, on voit que les déplacements de la vibration de valence ν_{NH} du triméthylsilyl-2 pyrrole sont, dans tous les cas, inférieurs à ceux observés pour le pyrrole lui-même. Ceci indique que le pyrrole est un donneur de proton plus fort que son dérivé C- silicié.

Il existe une relation linéaire simple entre les fréquences relatives de la vibration ν_{NH} et de son dérivé.

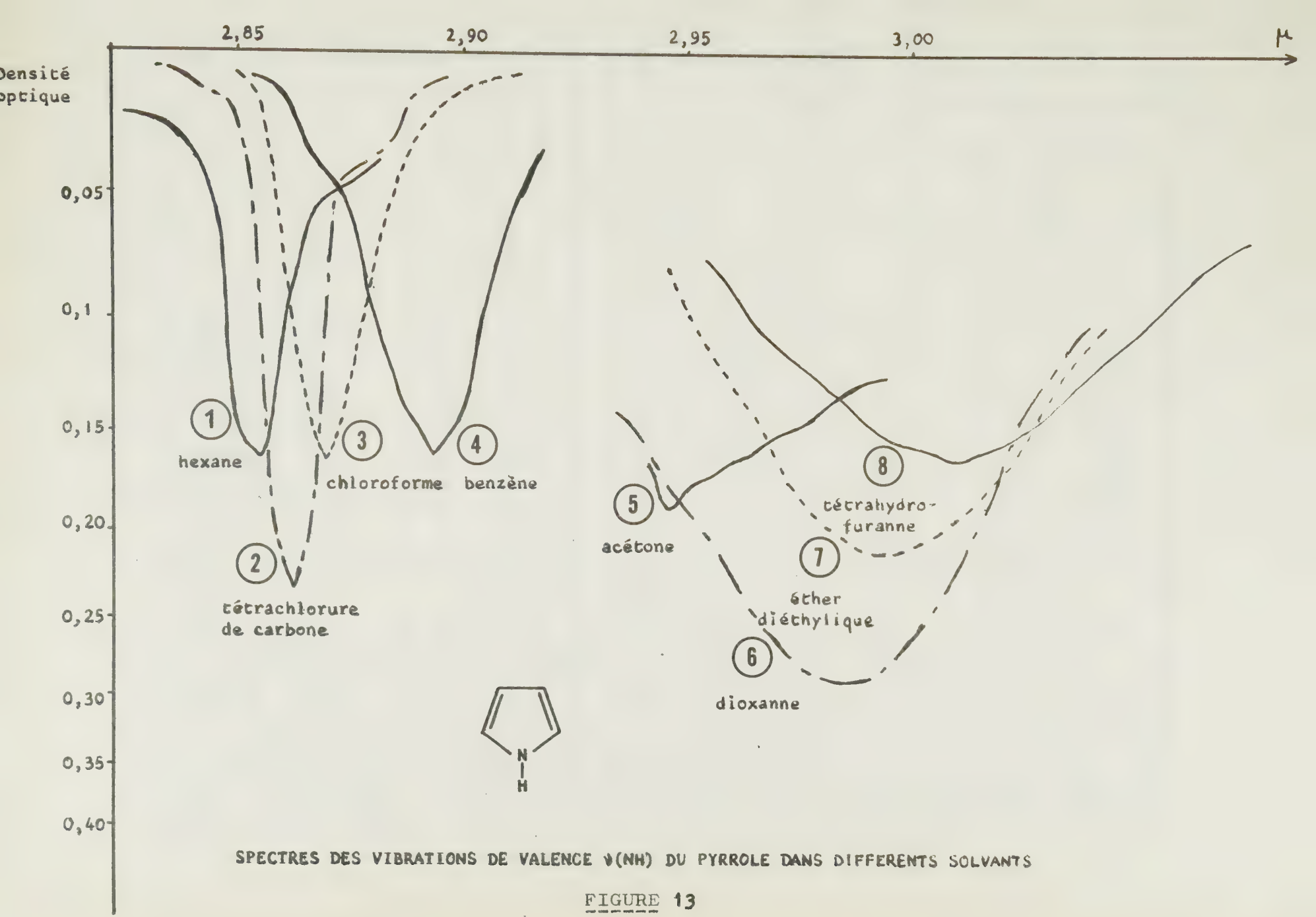
La droite représentant cette relation est rapportée sur la figure 15 , les variables étant le rapport :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu(\text{hexane}) - \nu(\text{solvant})}{\nu(\text{hexane})}$$

La droite de pente 1 correspond à l'acidité du pyrrole lui-même,

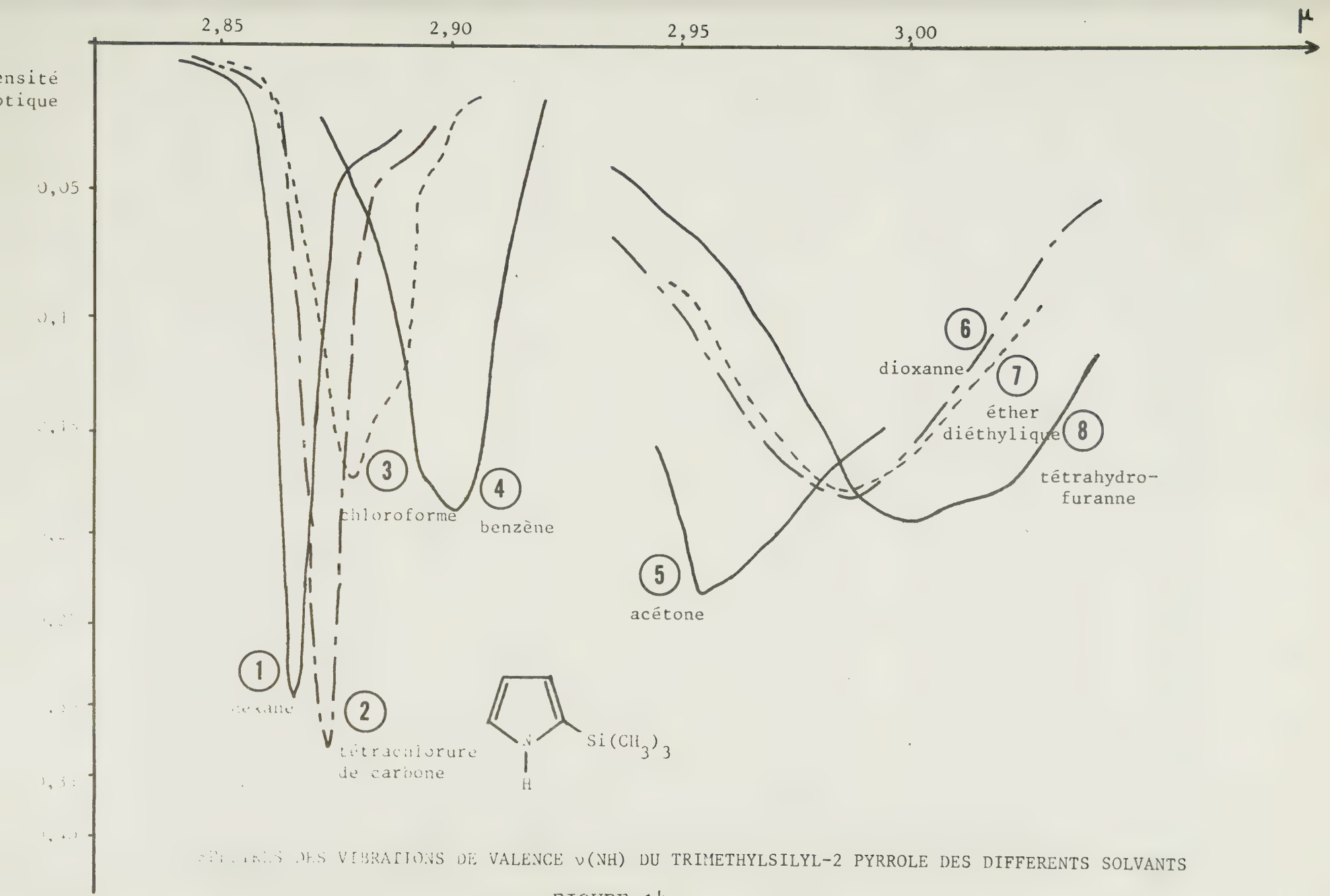
PYRROLE					TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE			
ν(N-H) (μ)	ν(N-H) (cm^{-1})	$\Delta\nu$(cm^{-1})	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$	Solvants	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$	$\Delta\nu$(cm^{-1})	ν(N-H) (cm^{-1})	ν(N-H) (μ)
2,854	3504	0		hexane		0	3489	2,866
2,861	3496	8	2,2	tétrachlorure de carbone	2,0	7	3482	2,872
2,869	3486	18	5,1	chloroforme	4,3	15	3474	2,878
2,893	3456	48	13,6	benzène	12,6	44	3445	2,903
2,946	3394	110	31,4	acétone	29,5	103	3386	2,953
2,990	3344	160		dioxanne	41,0	143	3346	2,988
2,992	3342	162	46,2	ether diéthylique	40,4	141	3348	2,986
3,007	3326	178	50,8	tétrahydro-furanne	45,0	157	3332	3,001

Tableau 14 - FREQUENCES DE VIBRATIONS ν(N-H) DU PYRROLE ET DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE



SPECTRES DES VIBRATIONS DE VALENCE ν(NH) DU PYRROLE DANS DIFFERENTS SOLVANTS

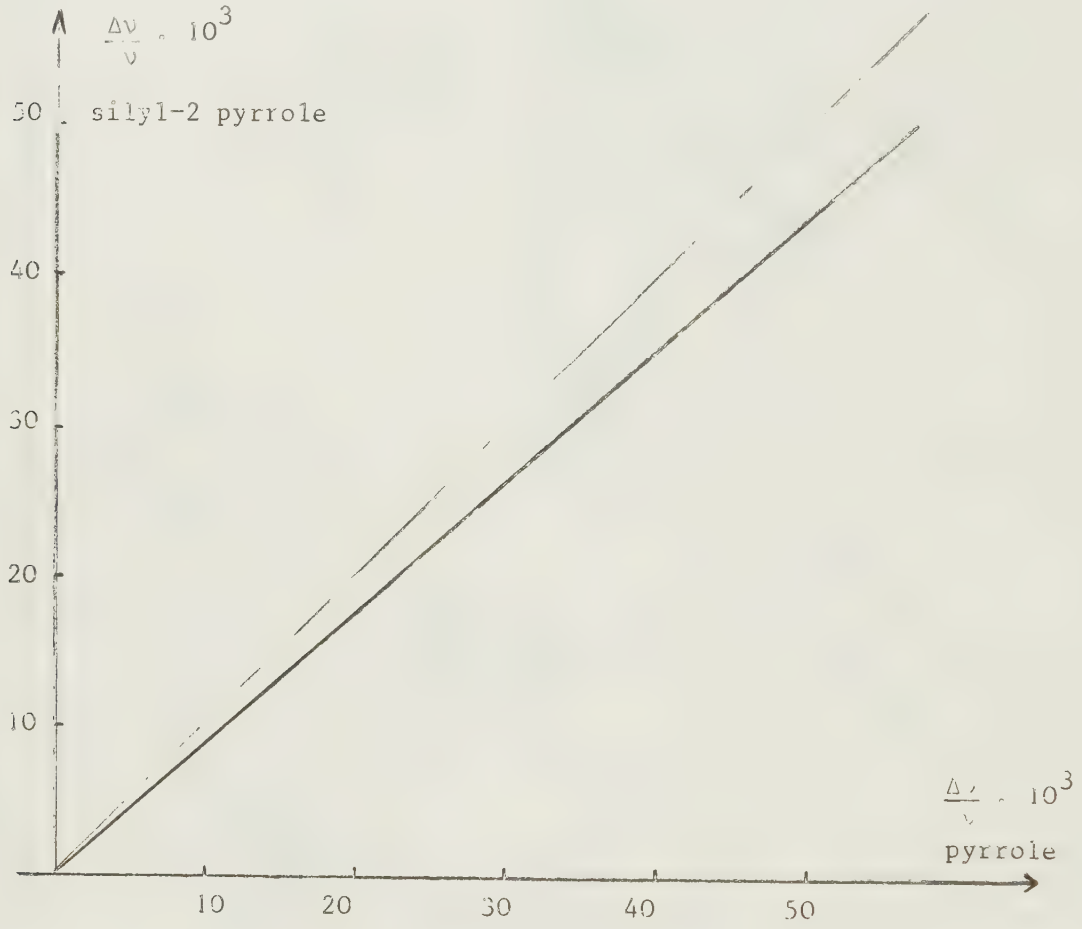
FIGURE 13



SPECTRES DES VIBRATIONS DE VALENCE ν(NH) DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE DES DIFFERENTS SOLVANTS

FIGURE 14

et on voit que le triméthylsilyl-2 pyrrole est un acide plus faible que le pyrrole, la droite représentative n'ayant qu'une pente de 0,89.



- Figure 15 -

CONCLUSION

Nous constatons que la vérification expérimentale semble contredire les résultats de l'étude théorique. On pourrait, cependant, suggérer une explication basée sur le fait que l'acidité observée en spectrographie infrarouge, et celle évaluée par les calculs, ne correspondent pas forcément au même phénomène, et peuvent, donc, subir des fluctuations. En effet, certains facteurs, supplémentaires n'ayant pas été pris en compte par les calculs peuvent influencer la mesure physique.

Ainsi, la force de l'association observée, en infrarouge, est fonction non seulement de l'effet électronique que subit le proton, mais également de l'encombrement stérique à son voisinage. D'une manière générale, ce deuxième facteur n'est pas prépondérant car la libre rotation laisse, pratiquement toujours, une voie d'accès au donneur d'électrons. Mais, dans notre cas, les positions relatives des groupes N-H et $Si(CH_3)_3$ sont fixées, et on constate, sur les modèles moléculaires, que l'hydrogène est masqué par les méthyles liés au silicium. Dans ces conditions, il est possible que l'approche du proton, par le composé donneur, soit gênée et que l'acidité mesurée par cette voie soit inférieure à celle correspondant, véritablement, à la dissociation de la liaison N-H.

Ceci n'est, cependant, qu'une hypothèse et demanderait une vérification expérimentale. D'autre part, un raffinement des calculs théoriques semble souhaitable, de manière à obtenir une image plus exacte de la répartition électronique à l'intérieur de nos molécules.

RESUME ET CONCLUSION

En résumé, au cours de ce travail, nous avons envisagé la synthèse et les propriétés de pyrroles organostanniques et organosiliciés.

Après avoir rappelé les caractéristiques générales des pyrroles organiques et organométalliques, nous avons abordé, dans une première partie, l'étude des composés métallés sur l'azote. Nous avons, tout d'abord, mis au point une méthode de préparation à haut rendement du N-tributylstannyl pyrrole, puis montré qu'il possède une réactivité très faible, comparée à celle des autres amines stanniques, et nous avons attribué cette relative inertie au caractère très peu nucléophile de l'atome d'azote.

Puis,à partir du dérivé stannique, nous avons obtenu le N-triméthylsilyl pyrrole, et étudié ses propriétés. Nous avons alors constaté que vis-à-vis des réactifs protiques, et contrairement à ce qui était admis jusqu'alors, il se comporte comme une amine silicïée classique, à savoir que l'on assiste à une coupure de la liaison Si-N. Avec des diénophiles, nous avons observé qu'en aucun cas, il ne réagit comme un diène, mais qu'au contraire, il conduit à des additions sur le carbone en position 2, le groupe silicié migrant sur le diénophile. Nous avons alors proposé un mécanisme de transfert concerté rendant compte de la formation des produits obtenus. Cette expérience montre, d'autre part, que l'effet -M du silicium n'est pas assez fort pour communiquer au cycle pyrrole adjacent un caractère diénique suffisant pour autoriser des réactions de cycloaddition.

Nous nous sommes ensuite intéressés au problème de la N- et C-alkylation du pyrrole. En effet, nous avons observé que les substitutions sur le N-tributylstannyl pyrrole conduisent à des C-dérivés dans le cas d'halogénures organiques et à des pyrroles N-substitués avec les chlorosilanes. Nous avons alors émis l'hypothèse du passage intermédiaire par une forme pyrrolénine dont la transposition ultérieure conduirait au N- ou au C- dérivé selon l'aptitude relative des groupes à migrer sur l'azote.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé l'étude du triméthylsilyl-2 pyrrole, et tout d'abord, de sa synthèse. Nous avons vu qu'une approche longue et délicate était nécessaire pour obtenir ce composé, l'étape fondamentale étant constituée par une polylithiation du pyrrole suivie de substitutions multiples.

Après avoir caractérisé ce dérivé par les techniques physicochimiques classiques, nous avons envisagé sa réactivité, et montré qu'il possède un comportement vis-à-vis des diénophiles, identique à celui du N-triméthylsilyl pyrrole. Nous avons alors observé qu'il s'isomérise lentement en N-triméthylsilyl pyrrole ; on peut donc penser qu'il réagit, au moins partiellement, sous cette forme.

Nous avons ensuite rapporté les résultats d'une série de calculs effectués dans le but d'obtenir une image de la répartition électronique à l'intérieur de ces molécules et montré que la stabilité du N-triméthylsilyl pyrrole est supérieure à celle de son homologue C-silicié, ce qui explique l'isomérisation observée précédemment. Puis, une des conséquences des calculs étant que le triméthylsilyl-2 pyrrole devait être plus acide que le pyrrole lui-même, nous en avons entrepris la vérification expérimentale par spectroscopie infrarouge. Mais le résultat obtenu a été l'inverse de celui que nous attendions et nous avons proposé une explication basée sur un phénomène d'encombrement stérique autour de la liaison N-H.

B I B L I O G R A P H I E

1- R.T. MORRISON et R.N.BOYD, Organic Chemistry (2è ed.) 1076, ALLYN et BACON, Inc, Boston. (1969)

2- B.BAK, Acta Chem. Scand. 9,1355 (1955).

3- W.S.WILCOX et J.H.GOLDSTEIN, J. Chem. Phys. 20,1656 (1952).

4- B. BAK, D. CHRISTENSEN, L.HANSEN et J.RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. 24, 720 (1956).

5- C.W.N. CUMPER, Trans-Faraday Soc 54,1266 (1958).

6- J.A. ELDVIDGE, Chem. Commun. 160 (1965).

7- H. FISCHER et H. ORTH, "Die Chemie des Pyrrols", Vol. 1, Akad. Verlagsges, Leipzig, 1934.

8- L.B. AGENAS et B. LINDGREN, Arkiv. Kemi 28, 145 (1968).

9- D.T. CLARK, Tétrahedron, 24, 4689 (1968).

10- E. CLEMENTI, H. CLEMENTI et D.R. DAVIES, J. Chem. Phys. 46, 4725 (1967).

11- W. ADAM, A. GRIMSON et G. RODRIGUES, Tetrahedron 23, 2513 (1967).

12- J.B. CONANT et B.F. CHOW, J. Am. Chem, Soc, 55, 3475 (1933).

13- O. DIELS et K.ALDER,Annalen 470, 62 (1929).

14- O. DIELS et K. ALDER, Annalen 486, 211 (1931).

15- O. DIELS et K. ALDER, Annalen 490, 267 (1931).

16- O. DIELS et K. ALDER, Annalen 498, 1 (1932).

17- G. WITTIG, Angew. Chem. 69, 245 (1957).

18- G. WITTIG et W. BEHNISCH, Chem. Ber. 91, 2358 (1958).

19- E. WOLTHUIS, D. VAN DER JAGT, S. MELS et A. DE BOER, J. Org. Chem,30, 190 (1965).

20- L. MANDELL et W.A. BLANCHARD, J. Am. Chem. Soc 79, 2343 (1957).

21- L. MANDELL et W.A. BLANCHARD, J. Am. Chem. Soc 79, 6198 (1957).

22- L. MANDELL, J.U PIPER et C.E. PESTERFIELD, J. Org. Chem. 28, 574 (1963).

23- R.M. ACHESON et J.M. VERNON, J. Chem. Soc, 457 (1961).

24- N.W. GABEL, J. Org. Chem 27, 301 (1962).

25- R.M. ACHESON, A.R. HANDS et J.M. VERNON, Proc. Chem. Soc, 164 (1961).

26- R. KITZING, R. FUCHS, M. JOYEUX et H. PRINZBACH, Helv. Chem. Acta. 51, 888 (1968)

27- J.G.A. LUIJTEN, M.J. JANSSEN et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim 81 (2), 202 (1962).

28- J.G.A. LUIJTEN et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim. 82 (11) 1181 (1963).

29- J.E. REYNOLDS, J. Chem. Soc 95, 505 (1909).

30- J.E. REYNOLDS, J. Chem. Soc 95, 508 (1909).

31- R. FESSENDEN et D.F. CROWE, J.Org. Chem. 25, 598 (1960).

32- R.H. WILEY, Organic Chemistry, An Advanced Treatise Vol IV, H. GILMAN ed., John. Wiley and SONS, Inc, New-York, 1953, p. 749.

33- B.A. ASHBY, J. Organometal. Chem. 5, 405 (1966).

34- J. NAGY et P. HENCSEI, J. Organometal. Chem. 20, 37 (1969).

35- J. NAGY et P. HENCSEI, J. Organométal. Chem. 24, 603 (1970).

36- K.C. FRISCH et R.M. KARY, J. Org. Chem. 21, 931 (1956).

37- H. GILMAN et L.L. HECK, J. Am. Chem. Soc 52, 4949 (1930).

38- K. HESS, Chem. Ber. 46, 3125 (1913).

39- K. HESS et F. WISSING, 47, 1416 (1914).

40- I.M. THOMAS, Can J Chem, 3?, 1386 (1961).

41- E.W. ABEL, D. BRADY et B.R. LERWILL. Chem. Ind. (Londres). 1333 (1962).

42- K. JONES et M.F. LAPPERT, Proc. Chem. Soc. 358, (1962).

43- K. JONES et M.F. LAPPERT, Organometal. Rewievs, 67, (1966).

44- K. JONES et M.F. LAPPERT, J. Organometal. Chem. 3, 295 (1965).

45- J. LORBETH et M.R.KULA, Chem. Ber. 97, 3444 (1964).

46- G.J.M. VAN DER KERK, J.G.A. LUIJTEN et M.J. JANSSEN, Chimia, 16, 10, (1962).

47- J.C. SOUVIE et J.C. POMMIER, Travaux non publiés.

48- R. SOMMER et W.P. NEUMANN, Angew. Chem. 78, 546 (1966).

49- D.J. CARDIN et M.F. LAPPERT, Chem. Comm. 20, 1034 (1967).

50- J.C. POMMIER, A. DUCHENE et J. VALADE, Bull. Soc. Chim, 11,4677 (1968).

51- J.C. POMMIER et A. ROUBINEAU, J. Organometal. Chem. 16, p. 23 (1969).

52- J.C. POMMIER et A. ROUBINEAU, J. Organometal. Chem. 17, p. 25 (1969).

53- E.W. ABEL et J.P. CROW, J. Chem. Soc. (A), 1361 (1968).

54- T.A. GEORGE et M.F. LAPPERT, J. Organometal. Chem. 14, 327 (1968).

55- L. BIRKOFER, P. RICHTER et A. RITTER, Chem. Ber., 93, 2804 (1960).

56- R. FESSENDEN et D.F. CROWE, J. Org. Chem., 26, 4638 (1961).

57- E.W. DUCK, Communication privée.

58- D.E. PEARSON et C.A. BUCHLER, Synthesis, 9, p. 455 (1971).

59- R. STROH, R. SEYDEL et W. HAHN, "Alkylation of phénols with Olefins", dans W. FOERST, "Never Methods of Preparative Organic Chemistry", Vol. II, Academic Press, New-York, p. 337 (1963).

60- A. TREIBS et A. DIETL, Ann. Chem. 619, 80, (1958).

61- J.L. RAINEY et H.ADKINS, J. Am. Chem. Soc., 61, 1104, (1939).

62- E.R. ALEXANDER, A.B. HERRIC. et T.M. RODER, J. Am. Chem. Soc. 72, 2760 (1950)

63- D.A. SHIRLEY, B.H. GROSS et P.A. ROUSSEL, J. Org. Chem., 20,225 (1955).

64- B. ODDO, Gazz. Chim. Ital., 39, 649, (1909).

65- M.G. REINECKE, H. W. JOHNSON et J.F. SEBASTIAN, J. Am. Chem. Soc. 85, 2859 (1963).

66- A.J. CASTRO, J.F. DECK, N.C. LING, J.P. MARSH et G.E. MEANS., J. Org. Chem., 30, 344 (1965).

67- P.S. SKELL et G.P. BEAN, J. Am. Chem. Soc. 84, 4655 (1962).

68- C.E. GRIFFIN et R. OBRYCKI., J. Org. Chem., 29, 3090 (1964).

69- C.F. HOBBS, C.K. Mac MILLIN, E.P. PAPADOPOULOS et C.A. VAN DER WERF, J. Am. Chem. Soc., 84, 43 (1962).

70- P.A. CANTOR et C.A. VAN DER WERF, J. Am. Chem. Soc., 80, 870 (1958).

71- ILFORD. Ltd. Brevet britannique n° 906, 802 ; Chemical Abstract 60, 11988 (1962).

72- R. NICOLETTI et M.L. FORCELLESE, Gazz. Chim. Ital., 95, 83 (1965).

73- SOLVAY et Cie, Brevet belge n° 625, 490 ; Chemical Abstract 60, 12243 (1964).

74- A.G. RYCKAERT, C. DOMEN, Brevet américain n° 3, 397, 246, Chemical Abstract 69, 105871 (1968).

75- K. FRISCH et R.M. KARY, Brevet américain n° 2, 845, 435 Chemical Abstract 53, 1380 (1959).

76- P. HODGE et R.W. RICKARDS, J. Chem. Soc, 2543 (1953).

77- J.G.A. LUIJTEN et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim., 83, 295 (1964).

78- M. OHARA et R. OKAWARA, J. Organométal. Chem., 3, 484, (1965).

79- D.A. SHIRLEY, B.H. GROSS et P.A. ROUSSEL, J. Org. Chem. 20,225 (1955).

80- H. GILMAN, W. LANGHAM et F.W. MOORE, J. Am. Chem. Soc., 62, 2334 (1940).

81- H. GILMAN et J.W. MORTON Jr, Organic Reactions VIII, 285 (1954).

82- R.A. JONES, Aust. J. Chem., 16, 93 (1963).

83- R.W. GUY et R.A. JONES, Aust J. Chem., 19, 107 (1966).

84- R.A. JONES, Aust. J. Chem., 19, 289 (1966).

85- U.EISNER et R.L. ERSKINE, J. Chem. Soc., 971 (1958).

86- A.R. KATRITSKY, Quaterly Reviews, 13, 353 (1959).

87- A.R. KATRITSKY et A.P. AMBLER, Physical Methods in hétérocyclic Chemistry, Vol. II p. 161, Academic Press, New-York, 1963.

88 - R. FESSENDEN, J. Org. Chem., 25, 2191 (1960).

89 - C. GLIDEWELL et D.W.H. RANKIN, J. Chem. Soc. (A), 279, (1970).

90 - R.J. ABRAHAM et B.H. BERNSTEIN Can. J. Chem., 37, 1056 (1959).

91 - R.J. ABRAHAM et B.H. BERNSTEIN Can. J. Chem., 39, 219 (1961).

92 - R.J. ABRAHAM et B.H. BERNSTEIN Can. J. Chem., 39, 906 (1961).

93 - E.J. COREY, G. SLOMP, S. DEV, S. TOBINAGA et E.R. GLAZIER, J. Am. Chem. Soc., 80, 1204 (1958).

94 - J.B. LEANE et R.E. RICHARDS, Trans. Far. Soc., 55, 518 (1959).

95 - S. GRONOWITZ et R.A. HOFFMAN, Arkiv-Kemi., 13, 279 (1958).

96 - Catalogue Varian.

97 - H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, A.H. JACKSON, G.W. KENNER, D.J. NEWMAN et J.M. WILSON, J. Chem. Soc., 1949 (1964).

98 - H.H. JAFFE et M. ORCHIN, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley, New-York, 2ème éd. 1964.

99 - W.KUTSCHER et G. KALUZA, Chem. Ber., 99, 3712 (1966).

100 - J.M. PATTERSON et L.T. BURKA, J. Am. Chem. Soc., 88, 3671 (1966).

101 - J.M. PATTERSON et S. SOEDIGO, J. Org. Chem., 32, 2969 (1967).

102 - J.M. PATTERSON et S. SOEDIGO, J. Org. Chem., 33, 2057 (1968).

103 - J.M. PATTERSON et L.T. BURKA, Tetrahedron Letters, 2215 (1969).

104 - A. LABLACHE-COMBIER et M.A. REMY, Bull. Soc. Chim., 679 (1971).

105 - B. WITKOP, J. Am. Chem. Soc., 76, 5597 (1954).

106 - P.J.A. DEMOEN et P.A.J. JANSSEN, J. Am. Chem., Soc., 81, 6281 (1959).

107 - J.R. VAN WAZER, "Phosphorus and its Compounds" Vol I, Interscience, New-York, 1958.

108 - H. FINEGOLD, J. Am. Chem. Soc., 82, 2641 (1960).

109 - H.H. JAFFE, J. Chem. Phys., 22, 1430 (1954).

110 - H.H. JAFFE et L.D. FREEDMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 1069 (1952).

111 - L.D. FREEDMAN et G.O. DOAK, J. Am. Chem. Soc., 77, 6221 (1955).

112 - K.D. BERLIN et G.B. BUTLER, Chem. Revs., 60, 243 (1960).

113 - C.E. GRIFFIN et R.A. POLSKY, J. Org. Chem., 26, 4772 (1961).

114 - C.E. GRIFFIN, R.P. KELLER, K.R. MARTIN et J.A. PETERS, J. Org. Chem., 30, 91 (1965).

115 - C.E. GRIFFIN, R.P. KELLER et J.A. PETERS, J. Org. Chem., 30, 97 (1965).

116 - L.J. BELLAMY et H.E. HALLAM, Trans. Far. Soc., 54, 1120 (1958).

117 - L.J. BELLAMY et H.E. HALLAM, Trans. Far. Soc., 55, 220 (1959).

118 - E.A. CUTMORE et H.E. HALLAM, Trans. Far. Soc., 58, 40 (1962).

119 - S.W. JARVIE et D. LEWIS, J. Chem. Soc., 4758 (1963).

120 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE. J.Chim.Phys.61,343 (1964).

121 - C. GARRIGOU-LAGRANGE. Thèse Sciences Physiques. Bordeaux 1962.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette dernière partie, après avoir décrit les techniques nous ayant permis de réaliser ce travail, nous examinerons la synthèse des matières premières, puis préciserons les détails expérimentaux relatifs aux deux premières parties.

I - TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1 - Etain

Les méthodes de détermination quantitative de l'étain mettent en jeu la transformation de cet élément à l'état d'oxyde SnO_2 (1, 2). Les différences essentielles n'apparaissent qu'au niveau du mode d'attaque du composé organostannique et de la nature de l'oxydant (3, 4).

Nous avons utilisé l'acide sulfurique concentré pur (4) selon le processus suivant :

Dans un creuset de quartz, on ajoute 1 à 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré à une quantité connue de substance organostannique (de l'ordre de 0,2g). Puis,après avoir laissé "digérer" pendant une heure, on chauffe très progressivement au bain de sable, jusqu'à disparition de l'excès d'acide. Le résidu est ensuite calciné à poids constant dans un four électrique et pesé après refroidissement.

2 - Silicium

De la même façon que pour les composés organostanniques, les dérivés organosiliciés sont oxydés en silice SiO_2 au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Mais, dans ce cas, la présence d'une quantité catalytique de mercure est nécessaire pour que l'attaque soit totale (5).

Dans un erlenmeyer, on traite environ 0,2g de substance à doser par 20 cm^3 d'acide sulfurique. Après addition d'une goutte de mercure, on chauffe au bain de sable jusqu'à disparition des fumées d'anhydride sulfurique et décoloration totale du mélange.

On dilue alors avec de l'eau distillée puis on filtre le précipité qui, placé dans un creuset de quartz, est calciné à poids constant dans un four électrique.

3 - Halogènes

Les composés organostanniques halogénés, où l'halogène est directement lié à l'étain, sont traités par une solution alcoolique de soude N/2. Après acidification par l'acide nitrique, la teneur en halogène est évaluée par la méthode de VOLHARD.

4 - Carbone et hydrogène

Les déterminations ont été effectuées par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S.

B - CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

1 - Chromatographie en phase gazeuse (CPV)

Cette technique a été utilisée comme moyen d'identification, par comparaison avec des produits connus, critère de pureté et méthode d'établissement des bilans réactionnels.

Ces bilans ont été établis comme suit :

- Dans le cas de mélanges binaires, les proportions de chaque constituant ont été déterminées à l'aide de mélanges tests.

- Dans les autres cas, nous avons appliqué la méthode de l'étalon interne :

Afin de déterminer la quantité d'un composé A dans une fraction de distillation "F", on réalise le chromatogramme d'un mélange de quantités connues de A et d'un étalon interne E.

La mesure des aires des pics observés permet de déterminer le facteur de réponse :

$$fr = \frac{x \text{ moles de A}}{y \text{ moles de E}} \cdot \frac{\text{surface de E}}{\text{surface de A}}$$

Il suffit ensuite de chromatographier un mélange en proportions connues de "F" et de l'étalon E, et de mesurer les surfaces relatives de A et E. Ces valeurs, rapportées dans l'équation, permettent d'obtenir la quantité de composé A dans ce mélange et par là, dans la fraction F, soit :

$$x \text{ moles de A} = fr \cdot y \text{ moles de E} \frac{\text{surface de A}}{\text{surface de E}}$$

Nous avons eu recours à la chromatographie préparative en phase gazeuse pour des purifications délicates par voie classique.

La nature des colonnes et du gaz vecteur, les conditions de pression et de température, sont précisées dans l'exposé.

Les caractéristiques des appareils, ainsi que celles des différentes colonnes utilisées, sont présentées dans le tableau ci-après :

VARIAN AEROGRAPH 1200 (VA 1200) Analytique

gaz vecteur : Azote
détection : Ionisation de flamme
colonne utilisée : 10 % Silicone SE 52 sur Aeropak 30 80-100
(d = 0,25 cm, l = 1,5 m)

HEWLETT-PACKARD FM 5750 (HP) Analytique, Préparatif

gaz vecteur : Hélium
détection : catharomètre
colonnes utilisées : 5 % Apiezon sur Chromosorb W 60-80
(d = 0,8 cm, l = 1,5 m)
5 % Silicone UCCW 982 sur Chromosorb W 60-80
(d = 0,8 cm, l = 1,5 m)
20 % Silicone SE 30 sur Chromosorb W 45-60
(d = 0,8 cm, l = 6 m)
30 % Carbowax 20 M sur Chromosorb W 60-80
(d = 0,8 cm, l = 1,5 m)
10 % Silicone UCCW 982 sur Chromosorb W 60-80
(d = 0,8 cm, l = 1,5 m)

AEROGRAPH-AUTOPREP A 700 Préparatif

gaz vecteur : Hélium
détection : Catharomètre
Colonnes utilisées : 30 % Silicone SE 30 sur Chromosorb W 45-60
(d = 1 cm, l = 3 m)
30 % Apiezon sur Chromosorb W 45-60
(d = 1 cm, l = 3 m)

CARACTERISTIQUES DES APPAREILS ET
DES COLONNES DE C.P.V. UTILISEES

2 - Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER, modèle R 12, fonctionnant à 60 mégacycles. Les spectres ont été enregistrés en liquide pur, ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, avec pour référence interne, le tétraméthylsilane et quelquefois, le benzène. Nous utiliserons les abréviations suivantes pour la description des spectres : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) m (massif complexe) T (pic de multiplicité 3) Q (pic de multiplicité 4).

3 - Spectrographie Infrarouge

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectrographes PERKIN-ELMER 457 ou BECKMAN IR 10.

Un spectrographe Leitz nous a permis des études plus précises.

Les caractéristiques de ces appareils sont données ci-dessous :

Modèle	Prisme ou Réseau	Région spectrale
BECKMAN IR 10	100 t/mm 40 t/mm	4000 à 650 cm^{-1} 650 à 300 cm^{-1}
PERKIN-ELMER PE 457	100 t/mm 25 t/mm	4000 à 600 cm^{-1} 600 à 250 cm^{-1}
LEITZ	300 t/mm 150 t/mm NaCl KBr	4000 à 2500 cm^{-1} 2500 à 1750 cm^{-1} 1700 à 750 cm^{-1} 750 à 400 cm^{-1}

4 - Spectrographie Ultraviolette

Les spectres des composés, en solution dans le cyclohexane, ont

été enregistrés sur un spectrographe BECKMAN DK 2 A.

5 - Spectrographie de masse

Les spectres ont été effectués avec un appareil A.E.I. de type M.S. 12 fonctionnant à 72 e.v.

II - MATIERES PREMIERES

L'oxyde de tributylétain, qui est à la base de nos synthèses organostanniques, est un produit commercial (Rhône-Poulenc).

1- Méthoxytributylétain

Le chauffage direct du carbonate de méthyle et de l'oxyde de tributylétain permet d'obtenir le méthoxytributylétain (6).

$$(C_4H_9)_6Sn_2O + (CH_3)_2CO_3 \longrightarrow 2(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CO_2$$

Mode opératoire

Un mélange de 300 g (0,503 mole) d'oxyde de tributylétain et de 46 g (0,51 mole) de carbonate de méthyle est porté au reflux pendant 12 heures. Après élimination,sous 30 mm de mercure du carbonate de méthyle résiduel, la distillation permet d'obtenir 239 g de méthoxytributylétain (Rdt = 90 %).

$Eb_{0,4} = 105°C$ $\qquad n_D^{20} = 1,4738$ $\qquad d_4^{20} = 1,1294$

2 - N-tributylstannyl pyrrole

L'hydrolyse et l'alcoolyse des amines stanniques sont des réactions

équilibrées et réversibles lorsque l'hydrogène de l'amine organique a un caractère acide marqué (7). Ces équilibres peuvent être,alors,déplacés facilement par élimination de l'un ou l'autre des composés formés.

a - Action de l'oxyde de tributylétain sur le pyrrole

Le mélange des deux produits est chauffé au reflux du benzène et l'eau est éliminée par distillation azéotropique.

Mode opératoire

Dans un ballon de 1 litre,surmonté d'une colonne de type Dean et Stark, on introduit 298 g (0,5 mole) d'oxyde de tributylétain, 35 g (0,52 mole) de pyrrole et 200 cm^3 de benzène. On chauffe au reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau à décanter dans la colonne séparatrice.

Après élimination de l'excès de pyrrole, la distillation conduit à 142 g de N-tributylstannyl pyrrole (Rdt = 80 %).

b - Action du méthoxytributylétain sur le pyrrole

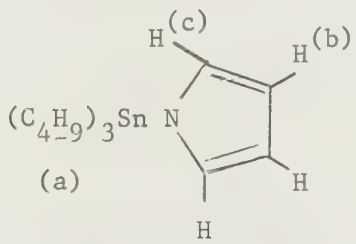
Le mélange des deux produits purs est chauffé jusqu'à distillation complète du méthanol.

Mode opératoire

Dans un ballon de 1 litre, muni d'une colonne à distiller et d'un rec-

tificateur, on chauffe vers 180°C un mélange de 321 g (1 mole) de méthoxytributylétain et de 73 g (1,09 mole) de pyrrole. Lorsque 28 à 30 g de méthanol ont été recueillis, on enlève l'excès de pyrrole sous 30 mm de mercure et on distille 302 g de N-tributylstannyl pyrrole (Rdt = 85 %).

$Eb_{0,1}$ = 115-117° n_D^{22} = 1,5050 d_4^{22} = 1,141



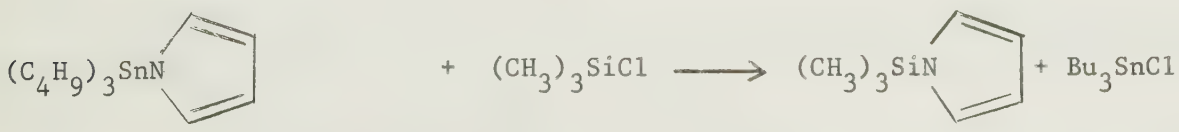
RMN (a) m 0,6 - 1,7 ppm (27 H)
(b) T 6,17 ppm (2 H)
(c) T 6,57 ppm (2 H)

IR absence ν(NH)
présence ν(Sn-N) à 1170 et 720 cm^{-1}

Analyse pour $C_{16}H_{31}NSn$ (356,12)	C %	H %	N %	Sn %
Calculé	53,96	8,77	3,93	33,32
Trouvé	54,12	8,68	4,14	33,08

3 - N-triméthylsilyl pyrrole

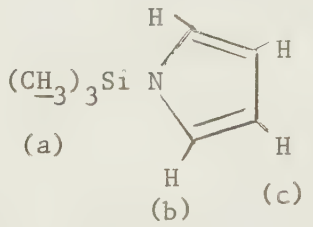
On chauffe au reflux un mélange de N-tributylstannyl pyrrole et de triméthylchlorosilane.



Mode opératoire

Un ballon de 500 cm^3 contenant 178 g (0,5 mole) de N-tributylstannyl pyrrole et 60 g (0,55 mole) de triméthylchlorosilane est chauffé au bain d huile à 100° pendant 12 heures. Après élimination de l'excès de chlorosilane et du pyrrole qui a pu se former par hydrolyse, la distillation conduit à 62,5 g de N-triméthylsilyl pyrrole (Rdt = 90 %).

Eb_{60} = 75°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4670 $\quad d_4^{22}$ = 0,8720



RMN (a) s = 0,35 ppm (9 H)
(b) T = 6,64 ppm (2 H)
(c) T = 6,16 ppm (2 H)

IR - pas de bandes à 3450 cm^{-1} ni à 1015 cm^{-1} alors que le pyrrole en présente.
- vibration de déformation de la liaison C-H du groupe $Si-CH_3$ à 1259 cm^{-1}.

Analyse pour $C_7H_{11}NSi$ (139,27)	C %	H %	N %	Si %
Calculé	60,36	9,40	10,05	20,16
Trouvé	60,52	9,35	10,33	20,02

NB Il n'est pas nécessaire d'utiliser du N-tributylstannyl pyrrole distillé. Lors de sa préparation, par action du méthoxytributylétain sur le pyrrole, il suffit, après élimination du méthanol, d'ajouter dans le milieu le triméthylchlorosilane et de porter au reflux. Le N-triméthylsilyl pyrrole est facilement séparé par distillation, son point d'ébullition étant très inférieur à celui du chlorure de tributylétain.

4 - n-Butyl lithium

Ce dérivé organolithien est préparé selon les méthodes décrites dans la littérature (8, 9, 10) mais en utilisant le pentane comme solvant (11).

Le solvant léger est ensuite remplacé par de l'heptane et le n-butyl lithium est dosé, avant usage, par la technique de la double titration (12).

L'emploi du pentane comme solvant convient plus particulièrement que celui d'éther car :

- le chlorure de butyle y est beaucoup plus réactif et l'excès en est facilement éliminé lors du changement de solvant.

- la réaction peut être conduite à température ordinaire alors que l'éther demande un milieu réactionnel refroidi à - 10 °C,pour éviter la coupure du chaînon C-O-C.

- l'halogénure de lithium y est insoluble et peut être éliminé par simple filtration.

- le n-butyl lithium peut être conservé longtemps en solution sans altération alors que,dans l'éther, à température ambiante, il est déjà décomposé à 50 % au bout d'une semaine (10).

a - Action du chlorure de butyle sur le lithium

$$BuCl + 2\ Li \longrightarrow BuLi + LiCl$$

Après granulation et lavage à l'éther anhydre, le lithium est immédiatement transféré dans un ballon de 1 litre à deux tubulures latérales, contenant 200 cm^3 de pentane. Ce ballon est muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules.

On débute l'agitation avant d'ajouter,par l'ampoule à brome,30 gouttes

d'un mélange de 92,6 g (1 mole) de chlorure de butyle dans 200 cm^3 d'éther de pétrole. On note le début de la réaction par un assombrissement du milieu et un léger dégagement de chaleur. Le reste de l'addition peut alors se poursuivre, mais devra être conduit prudemment, car la réaction est très exothermique.

Après la fin de l'addition, on continue à agiter pendant 2 heures en maintenant un léger reflux à l'aide d'une lampe placée sous le ballon.

b - Changement de solvant

On laisse décanter avant de transvaser, sous courant d'argon, la solution claire dans un autre ballon à 2 tubulures muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant descendant prolongé par un rectificateur.

On ajoute de l'heptane au fur et à mesure que l'éther de pétrole est éliminé, soit par chauffage soit sous vide.

Il est important de chasser aussi le chlorure de butyle en excès, génant pour les opérations suivantes.

Le butyllithium est ensuite dosé par la technique classique de double titration (12).

Le rendement moyen est de l'ordre de 50 à 55 %.

TRAVAIL EXPERIMENTAL RELATIF A LA PREMIERE PARTIE

Sauf indications contraires, toutes les réactions qui suivent ont été effectuées dans des ballons en pyrex munis d'un réfrigérant ascendant et protégés par une colonne à chlorure de calcium.

CHAPITRE I - REACTIONS DU N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

I - ACTION DU N-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE SUR DES DERIVES HALOGENES

1 - Chlorure et bromure de butyle

Nous avons porté au reflux du dérivé halogéné (0,06 mole) son mélange avec de l'amine stannique (0,05 mole), pendant 15 à 20 heures. A la distillation nous n'avons récupéré, à chaque fois, que les produits de départ.

2 - Bromure de benzyle

Un mélange de 17,8 g (0,05 mole) de N-tributylstannyl pyrrole et de 8,5 g (0,05 mole) de bromure de benzyle est chauffé à 120° pendant 24 heures. La distillation permet de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_6 = 77	p = 1 g
fraction II	Eb_2 = 100-120	p = 3,5 g

fraction III	Eb_2 = 120-128	p = 9 g
fraction IV	Eb_1 = 118	p = 6,2 g
fraction V	résidus	p = 5,7 g

L'analyse des différentes fractions a été effectuée par CPV avec une colonne 10 % UCCW 982 à 200°.

- la fraction I est constituée de bromure de benzyle n'ayant pas réagi.

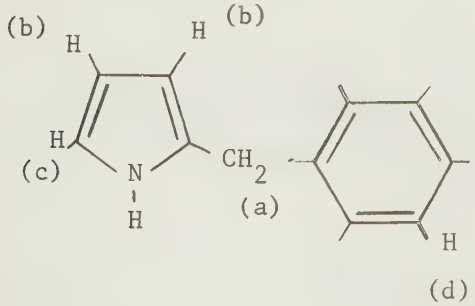
- la fraction II et la fraction III sont constituées par quatre produits différents dont les proportions sont les suivantes :

	II	III	Rdt global
benzyl-2 pyrrole	55 %	7,5 %	33 %
benzyl-3 pyrrole	19 %	7,5 %	17,8 %
bromure de tributylétain	13,5 %	79 %	
tributylstannyl-1 pyrrole	12,0 %	5,6 %	

- la fraction IV est constituée par 95 % de bromure de tributylétain et 5 % d'amine stannique n'ayant pas réagi.

Les benzyl-pyrroles ont été identifiés par comparaison avec un échantillon préparé par action du bromure de benzyle sur le pyrryllithium en solution dans le tétrahydrofuranne,selon HOBBS, Mac MILLIN, PAPADOPOULOS et VAN DER WERF (13).

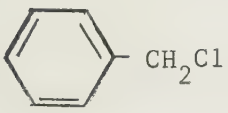
Ils ont été isolés,de la fraction organostannique,par chromatographie en phase liquide sur alumine. Ces produits organiques sont fixés sur la colonne pendant que les produits organostanniques sont élués au pentane, puis sont entrainés, finalement, à l'éther.



IR ν_{NH} = 3400 cm^{-1}

RMN (a) s 3,84 (2H)
(b) m 6,01 (2H)
(c) m 6,44 (1H)
(d) s 7,24 (5H)

Remarque : Nous n'avons noté aucune réaction avec le chlorure de benzyle malgré les différentes conditions utilisées.

	température	temps de chauffage	solvant
	100	15 h	—
	90	15 h	hexane
	120	63 h	dioxanne
	120	63 h	heptane

3 - Bromure d'allyle

Un mélange de 6 g (0,05 mole) de bromure d'allyle et de 17,8 g (0,05 mole) de tributylstannyl-1 pyrrole est chauffé à 120° pendant 20 heures. La distillation permet de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{60} = 60	p = 0,7 g
fraction II	Eb_{25} = 95-110	p = 1,5 g
fraction III	$Eb_{0,1}$ = 100-107	p = 17,9 g
fraction IV	résidus	p = 3 g

La fraction I est constituée de pyrrole et la fraction III de bromure de tributylétain.

La fraction II contient les constituants suivants :

		Rendement global
allyl-2 pyrrole	46 %	13,0 %
allyl-3 pyrrole	24 %	6,7 %
di-allyl pyrroles	30 %	12,2 %

IR $\nu_{NH} = 3400\ cm^{-1}$

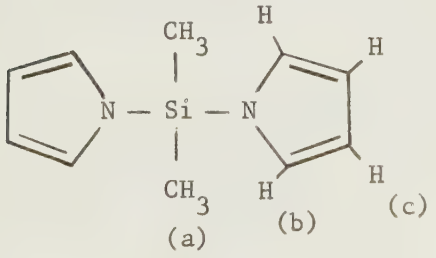
RMN
(a) d 3 ppm (2 H)
(b) m 4,75 ppm (1 H)
(c) m 4,95 ppm (2 H)
(d) m 5,5 - 6 ppm (2 H)
(e) m 6,25 ppm (1 H)
(f) m 6,9 - 7,6 ppm (1H)

4 - Triméthylchlorosilane

Cette réaction a été développée précédemment,lors de la préparation du N-triméthylsilyl pyrrole.

5 - Dichlorodiméthylsilane

Un mélange de 9 g (0,07 mole) de dichlorodiméthylsilane et de 46 g (0,13 mole) de N-tributylstannyl pyrrole est chauffé,pendant quinze heures,au reflux. Après élimination de l'excès de dichlorodiméthylsilane et d'un peu de pyrrole,sous la dépression de la trompe à eau, le dipyrryl-diméthylsilane est distillé sous 0,1 mm de mercure.



$Eb_{0,1} = 70°$ P = 17,3 g (rdt = 70 %)
$n_D^{22} = 1,5249$
$d_4^{22} = 1,021$

En IR pas de bande ν_{NH} à $3400\ cm^{-1}$

bande de déformation C-H du groupe $Si(CH_3)_3$ à $1265\ cm^{-1}$

En RMN
(a) s = 0,57 ppm (6 H)
(b) T = 6,56 ppm (4 H)

(c) T = 6,17 ppm (4 H)

Analyse pour $C_{10}H_{14}N_2Si$ (M = 190)	C %	H %	N %	Si %
Calculé	63,16	7,36	14,73	14,73
Trouvé	62,85	7,86	14,24	14,71

6 - Chlorure d'acétyle

Le mélange à température ambiante de N-tributylstannyl pyrrole et de chlorure d'acétyle provoque une réaction très exothermique, s'accompagnant d'un fort noircissement puis d'une prise en masse, du milieu réactionnel.

Nous avons tenté d'utiliser des solvants pour essayer de modérer la réaction, mais les rendements en produits acylés sont toujours restés très faibles du fait de leur polymérisation.

a - Réaction des produits purs

Un mélange de 17,8 g (0,05 mole) de N-tributylstannyl pyrrole et de 3,9 g (0,05 mole) de chlorure d'acétyle est laissé deux heures à température ordinaire.

La distillation permet de recueillir les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{30} = 50	p = 1,2 g
fraction II	Eb_{30} = 100	p = 3,8 g
fraction III	$Eb_{0,1}$ = 105	p = 14,8 g
fraction IV	résidus	p = 1,5 g

Les fractions I et III sont constituées, respectivement de pyrrole et de chlorure de tributylétain.

La fraction II comprend trois produits :

		Rdt global
N-acétyl pyrrole	3 %	2,1 %
acétyl-2 pyrrole	62 %	43,3 %
Chlorure de tributylétain	35 %	

b - Réaction dans l'éther

A une solution de 35,6 g (0,1 mole) de N-tributylstannyl pyrrole,en solution dans 100 cm^3 d'éther, on ajoute goutte à goutte, sous agitation, 8 g (0,102 mole) de chlorure d'acétyle dans 20 cm^3 d'éther. On chauffe,ensuite au reflux pendant 4 heures.

Après élimination de l'éther, la distillation permet de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{30} = 51	p = 2,8 g
fraction II	$Eb_{0,1}$ = 80-85	p = 14,3 g
fraction III	$Eb_{0,1}$ = 113-115	p = 14,3 g
fraction IV	résidus	p = 5 g

Les fractions I et III sont constituées,respectivement de pyrrole et de chlorure de tributylétain.

La fraction III est constituée de trois produits :

		Rdt global
N acétyl pyrrole	5 %	6,5 %
acétyl-2 pyrrole	15 %	19,7 %
Chlorure de tributylétain	80 %	

c - Réaction dans l'hexane

A un mélange de 17,8 g (0,05 mole) de N-tributylstannyl pyrrole,dans 50 cm^3 d'hexane, on ajoute 3,9 g (0,05 mole) de chlorure d'acétyle.

Le mélange est laissé 20 heures à température ambiante,puis distillé,

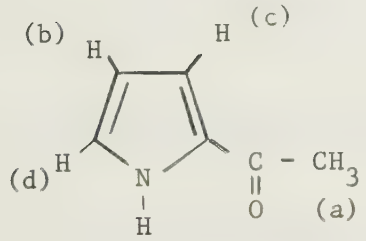
après élimination de l'hexane, ce qui permet de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_5 = 75	p = 1,2 g
fraction II	$Eb_{0,1}$ = 106	p = 14,5 g
fraction III	résidus	p = 5 g

La fraction II est composée de chlorure de tributylétain.

La fraction I comprend les deux dérivés acylés du pyrrole

		Rdt global
N acétyl pyrrole	9,5 %	2,1 %
acétyl-2 pyrrole	90,5 %	20 %



F = 90

RMN (a) s 2,40 ppm (3 H)
(b) m 6,20 ppm (1 H)
(c) m 6,88 ppm (1 H)
(d) m 7,05 ppm (1 H)

II - REACTION AVEC L'HEXYNE

Un mélange de 4,1 g (0,05 mole) d'hexyne et de 17,8 g (0,05 mole) de N-tributylstannyl pyrrole est porté à 100 pendant 15 heures, sans modification notable du mélange réactionnel.

Un mélange, en quantités identiques, a alors été laissé à 100 jusqu'à cessation du reflux (60 heures) puis porté à 150 pendant 24 heures.

La distillation a permis de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{760} = 75	p = 1,5 g
fraction II	Eb_{60} = 63	p = 1,9 g
fraction III	$Eb_{0,1}$ = 105-120	p = 17,2 g
fraction IV	résidus	p = 1,5 g

La fraction I est constituée par de l'hexyne n'ayant pas réagi.

La fraction II est constituée de pyrrole.

La fraction III contient un mélange de tributylstannyl-1 hexyne (55 %) et de N-tributylstannyl pyrrole.

$(C_4H_9)_3Sn-C\equiv C-C_4H_9$ RMN (a) m 0,8 - 1,9 (27 H)
(b) m 2,1 - 2,4 (4 H)

CHAPITRE II - REACTIONS DU N-TRIMETHYLSILYL PYRROLE

I - REACTIFS POLAIRES

1 - Ethanol

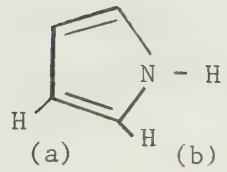
Le mélange de N-triméthylsilyl pyrrole et d'éthanol produit une réaction exothermique.

Un mélange de 2,25 g (0,016 mole) de N-triméthylsilyl pyrrole et de 0,8 g (0,017 mole) d'éthanol absolu est passé en CPV sur une colonne silicone 10 % à 110°.

On note la disparition totale du N-triméthylsilyl pyrrole et l'apparition de pyrrole et d'hexaméthyldisiloxanne.

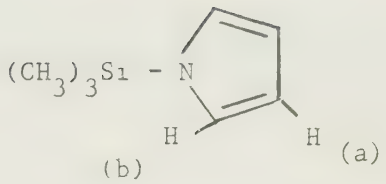
La même étude a été faite par RMN.

Dans un tube RMN contenant du N-triméthylsilyl pyrrole on ajoute, goutte à goutte, de l'éthanol absolu jusqu'à atteindre la quantité stoéchiométrique. En faisant plusieurs spectres RMN entre les additions, on voit apparaitre les massifs qui correspondent aux protons du pyrrole (multiplicité 4) tandis que disparaissent les massifs correspondants aux protons du N-triméthylsilyl pyrrole (multiplicité 3).



(a) 6,22 ppm

(b) 6,68 ppm



(a) 6,39 ppm

(b) 6,82 ppm

2 - Eau

Quelques grammes de N-triméthylsilyl pyrrole sont hydrolysés par quelques cm^3 d'eau. Après extraction à l'éther, l'étude par CPV montre la disparition totale du N-triméthylsilyl pyrrole.

II - REACTIONS AVEC LES DIENOPHILES

1 - Acétylène dicarboxylate de méthyle

L'acétylène dicarboxylate de méthyle est un produit commercial (Fluka).

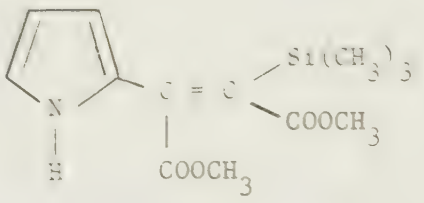
Un mélange de 9 g (0,065 mole) de N-triméthylsilyl pyrrole et de 9,5 g (0,067 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 13,5 g de benzène est chauffé au reflux pendant 15 heures.

Après élimination du benzène, la distillation permet de séparer les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{60} = 75-80		
fraction II	Eb_{30} = 95-100		
fraction III	$Eb_{0,1}$ = 100-130	p = 2 g	
fraction IV	$Eb_{0,1}$ = 130-135	p = 7 g	(rdt = 39 %)
fraction V	résidus	p = 5 g	

Les deux premières fractions sont constituées par les produits de départ n'ayant pas réagi.

La fraction IV, coeur de la distillation, se présente sous forme d'un liquide rouge vif très visqueux,dont le spectre RMN laisse présager une structure de type :



La CPV,sur silicone 5 % à 200°, montre près de 10 pics différents, d'intensités très variables et souvent mal séparés.

Pour essayer de séparer et d'identifier les différents produits de réaction, nous nous sommes adressés à la chromatographie d'adsorption sur colonne à température ordinaire.

Chromatographie sur colonne

La quantité de gel de silice pour séparer 1 g de mélange est d'environ 40 g. Nous avons utilisé une colonne de 1,30 m (diamètre intérieur 18 mm) contenant 160 g de gel de silice "Merck" (0,02 - 0,2 mm).

La succession des solvants de développements,nécessaires à l'élution des composés.est la suivante (série de Trappe modifiee : pentane, pentane - tétrachlorure de carbone (1 : 1 en volume) tétrachlorure de carbone, tétrachlorure de carbone - benzène (1 : 1), benzène, éther.

Après élution, nous avons fractionné les solutions,par 20 cm^3,à l'aide d'un collecteur de fractions "Pleuger model J".

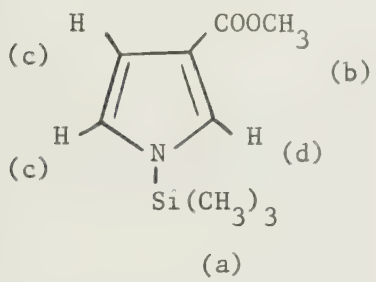
Chaque fraction a été passée en CPV sur une colonne silicone 10 %, et les fractions identiques jointes,avant évaporation du solvant.

Les différents produits séparés ont été identifiés par RMN, en so-

lution dans le tétrachlorure de carbone, en utilisant comme référence interne le benzène, encore présent dans la plupart des échantillons.

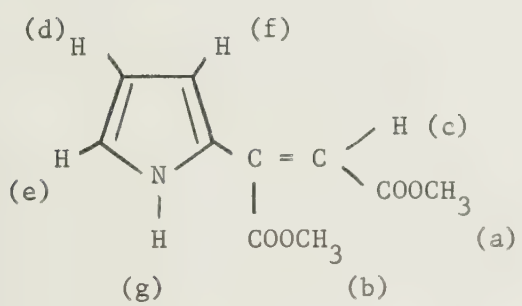
Nous avons ainsi séparé les produits dont les caractéristiques RMN sont les suivantes :

I



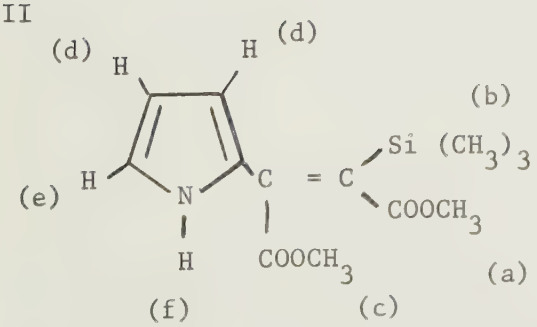
(a) s 0,34 ppm (9 H)
(b) s 3,90 ppm (3 H)
(c) m 6,05 ppm (2 H)
(d) m 6,95 ppm (1 H)

II



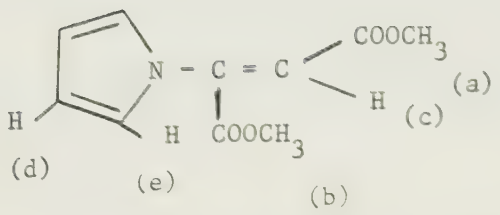
(a) s 3,76 ppm (3 H)
(b) s 3,85 ppm (3 H)
(c) s 5,92 ppm (1 H)
(d) m 6,24 ppm (1 H)
(e) m 6,74 ppm (1 H)
(f) m 7,02 ppm (1 H)
(g) m 9,55 ppm (1 H)

III



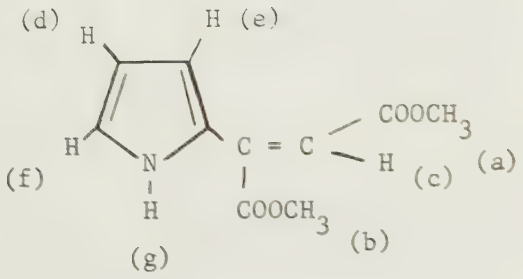
(a) m 0,24 ppm (9 H)
(b) s 3,71 ppm (3 H)
(c) s 3,83 ppm (3 H)
(d) m 6,30 ppm (2 H)
(e) m 6,75 ppm (1 H)
(f) m 9,56 ppm (1 H)

IV



(a) s 3,71 ppm (3 H)
(b) s 3,92 ppm (3 H)
(c) s 5,88 ppm (1 H)
(d) T 6,25 ppm (2 H)
(e) T 6,85 ppm (2 H)

V

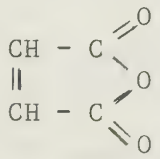
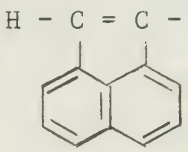
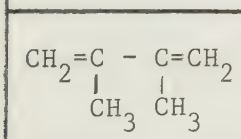


(a) s 3,66 ppm (3 H)
(b) s 3,88 ppm (3 H)
(c) s 6,01 ppm (1 H)
(d) m 6,16 ppm (1 H)
(e) m 6,38 ppm (1 H)
(f) m 6,82 ppm (1 H)
(g) m 9,60 ppm (1 H)

---

2 - Autres diénophiles

Les réactions suivantes ont été effectuées sur 0,1 mole de N-triméthylsilyl pyrrole,dans les conditions présentées ci-après, mais nous avons à chaque fois récupéré les produits de départ,à la distillation.

Composé	Conditions	Solvant	Catalyseur
$CH_2=CH-CN$	60° 15 H 120° 15 H 120° 36 H	Et_2O C_6H_6 C_6H_6	- - -
MeOOC-CH=CH-COOMe	60° 15 H 120° 15 H 120° 36 H	Et_2O C_6H_6 C_6H_6	- - -
	60° 72 H 80° 72 H 120° 15 H 180° 1 H	pentane - C_6H_6 -	- - - -
	120° 15 H 120° 19 H 120° 100 H	C_6H_{12} C_6H_{12} C_6H_{12}	$NiCl_2$ 0,1 g Bu_2SnCl_2 0,1 g Ni dips× 0,2 g Bu_2SnCl_2 0,2 g -id-
	100° 20 H	-	-
$CH_2 = CH - COOCH_3$	100° 20 H	-	-
HOOC-C≡C-COOH	25° coupure totale de la liaison Si-N		

× Ni dips = diisopropyl salicylate de nickel

III - REACTIONS DIVERSES

Les réactions du N-triméthylsilyl pyrrole et des halogénures de benzyle et d'allyle n'ont pas permis d'isoler les composés substitués du pyrrole attendus. Bien que le rendement de ces réactions (calculé d'après le triméthylbromosilane formé) soit supérieur à 80 %, le milieu réactionnel se présente sous forme d'une masse polymérisée inidentifiable.

Les essais ont été conduits dans les conditions suivantes :

Composé	Conditions	Solvant	Remarques
	80° 15 H	THF	pas de réaction
	150° 6 H	-	récupération de 80 % de quantité
$CH_2=CH-CH_2Br$	100° 15 H	-	théorique de Me_3SiBr formé
	70° 15 H	pentane	pas de réaction

Les réactions avec les composés suivants n'ont pas amené de modification du milieu réactionnel. Les produits de départ ont été, à chaque fois, récupérés à la distillation.

Composé	Conditions	Catalyseur
$C_4H_9-C\equiv C-H$	120° 20 H	-
Bu_3SnH	U.V. 50 H	-
	80° 15 H	AIBN
$(C_6H_5)_3SiCl$	200° 2 H	-
Me_6Si_2NH	150° 5 H	$(NH_4)_2SO_4$
	150° 50 H	$(NH_4)_2SO_4$

TRAVAIL EXPERIMENTAL RELATIF A LA DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I - ESSAIS DE DECARBOXYLATION D'ESTERS SILICIES ET STANNIQUES DE L'ACIDE PYRROLE-2 CARBOXYLIQUE

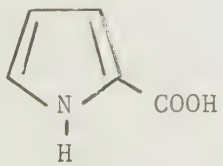
I - SYNTHESE DES MATIERES PREMIERES

1 - Acide pyrrole-2 carboxylique

Cet acide a été préparé par la méthode décrite par HODGE et RICKARDS (14) : oxydation du pyrrole-2 aldéhyde par l'oxyde d'argent.

Le pyrrole-2 aldéhyde est préparé à partir de pyrrole, d'oxychlorure de phosphore et de diméthylformamide,selon SILVERSTEIN, RYSKIEWICZ et CHAIKIN (15, 16).

L'oxyde d'argent est obtenu par addition, sous agitation, du nitrate d'argent, dans l'eau, à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, selon CAMPAIGNE et LE SUER (17).



F = 125° C

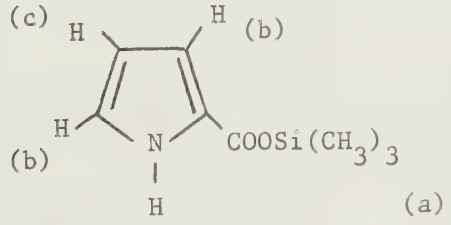
2 - Pyrrole-2 triméthylsilyl carboxylate

A une solution éthérée contenant 11,1 g (0,1 mole) d'acide pyrrole-2 carboxylique et 10,1 g (0,1 mole) de triéthylamine on ajoute goutte à goutte,

sous agitation, 10,9 g (0,1 mole) de triméthylchlorosilane.

Après la fin de l'addition, la solution est chauffée deux heures au reflux, puis filtrée sur verre fritté,pour éliminer le chlorhydrate (13,3 g).

L'éther est chassé et le résidu solide repris au pentane. Après filtration de l'excès d'acide, insoluble, et élimination du solvant, on isole 10,7 g de pyrrole-2 triméthylsilylcarboxylate.



RMN (a) s = 0,38 ppm (9 H)
(b) m = 6,85 ppm (2 H)
(c) m = 6,15 ppm (1 H)

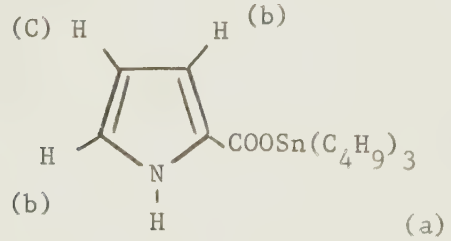
3 - Pyrrole-2 tributylstannyl carboxylate

A 11 g (0,1 mole) d'acide pyrrole-2 carboxylique, en suspension dans 50 cm^3 d'éther, on ajoute,goutte à goutte,30 g (0,094 mole) de méthoxy-tributylétain dans 50 cm^3 d'éther.

Au fur et à mesure de l'addition, l'acide se dissout, et la réaction est légèrement exothermique. Après la fin de l'addition on continue l'agitation, à froid, pendant une heure.

Le méthanol formé,et l'éther,sont éliminés sous la dépression de la trompe à eau. Le résidu solide est repris au pentane et filtré pour éliminer l'excès d'acide.

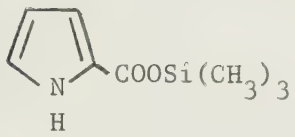
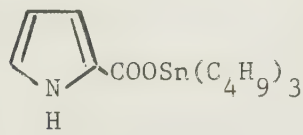
Après évaporation du solvant, on isole 34,5 g de pyrrole-2 tributylstannyl carboxylate.



RMN (a) m = 0,8 - 2 ppm (27 H)
(b) m = 6,82 ppm (2 H)
(c) m = 6,15 ppm (1 H)

II - ESSAIS DE DECARBOXYLATION

Tous les essais se sont révélés négatifs. Les esters chauffés, seuls ou en présence de catalyseurs, ont été récupérés sans modification.

Composé	Conditions	Catalyseurs
	180 760 mm Hg 150° 30 mm Hg 200° 760 mm Hg 150° 30 mm Hg 200 760 mm Hg 200 30 mm Hg 140 18 H 30 mm Hg	- BaO $CuCl_2$ $CuCl_2$ CuCl CuCl Cu poudre
	200 760 mm Hg 150° 15 H 30 mm Hg	- Cu poudre

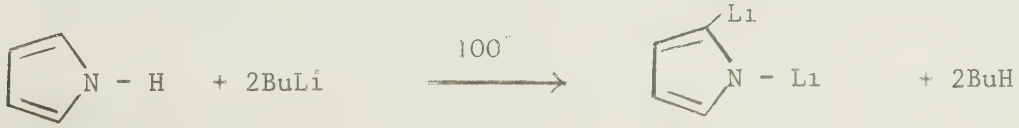
CHAPITRE II - SYNTHESE DES TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE ET TRIMETHYLSILYL-3 PYRROLE

TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE ET TRIMETHYLSILYL-3 PYRROLE

La lithiation du pyrrole par un excès de n-butyllithium conduit, uniquement, au dérivé N-métallé, alors que le méthyl-1 pyrrole donne sans difficulté le dérivé C-métallé (18, 19).

Nous avons, cependant, réussi une seconde lithiation du pyrryl-lithium en conduisant la réaction au reflux de l'heptane.

Dans les mêmes conditions, il est possible de substituer le N-triméthylsilyl pyrrole en position 2.



L'addition d'un excès de triméthylchlorosilane puis l'alcoolyse par le méthanol conduisent au triméthylsilyl-2 pyrrole.

Mode opératoire

A une solution de 23 g (0,35 mole) de pyrrole dans 150 cm^3 d'heptane, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, la moitié d'une solution contenant 0,7 mole de n-butyl lithium dans l'heptane.

Lorsque le dégagement de chaleur et le départ de butane, recueilli sur une cuve à eau, ralentissent, on porte le mélange réactionnel à 100 avant de continuer l'addition de n-butyl-lithium.

Après la fin de l'addition, on continue le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de butane.

On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de 80 g de triméthyl-chlorosilane dans 100 cm^3 d'heptane, et on continue le chauffage une dizaine d'heures.

Après refroidissement, on centrifuge, puis élimine l'heptane.

La distillation permet, ensuite, d'isoler plusieurs fractions :

fraction I Eb_{60} = 78-82 p = 19,5 g
Eb_{30} = 62-72

Cette fraction est constituée presque exclusivement de N-triméthyl-silyl pyrrole et d'un peu de pyrrole.

fraction II Eb_{30} = 80-110 p = 13,6 g

Cette fraction contient des produits di et trisiliciés.

fraction III $Eb_{0,2} = 85$ p = 2,5 g

Cette fraction contient des produits tri et tétrasiliciés. Le gaz recueilli a été étudié par CPV et identifié à du butane.

Les fractions II et III sont traitées par un excès de méthanol au reflux pendant 8 heures, puis distillées, ce qui permet d'isoler les fractions suivantes :

têtes jusqu'à $Eb_{30} = 85$

fraction I $Eb_{30} = 85\text{-}95$ p = 5,1 g

fraction II $Eb_{30} = 95\text{-}110$ p = 2,2 g

résidus 0,7 g

Les constituants des fractions I et II ont été isolés par chromatographie préparative et identifiés par études IR, RMN et spectrographie de masse aux triméthylsilyl-2 pyrrole et triméthylsilyl-3 pyrrole accompagnés d'un ou plusieurs composés disiliciés.

Connaissant la nature des composants des différentes fractions, nous avons pu calculer leurs pourcentages moyens dans une réaction type.

La fraction I contient, en quantités presque équivalentes, des pyrroles siliciés en position 2 et 3, alors que la fraction II contient en grosse majorité le triméthylsilyl-3 pyrrole.

Constituants	fraction I	fraction II	Rdt global
pyrrole et N-Si	5 %	1,5 %	
2-Si	40 %	14 %	5,3 %
3-Si	48 %	75 %	9,2 %
pyrroles disiliciés	7 %	9,5 %	

Remarque :

D'une manière générale, nous avons préféré utiliser l'action du n-butyl lithium sur le N-triméthylsilyl pyrrole.

Le mode opératoire est le même qu'en partant du pyrrole, mais le chauffage du milieu réactionnel se fait dès le début de l'addition.

En utilisant 86 g (0,64 mole) de N-triméthylsilyl pyrrole et 1 mole de n-butyl lithium, nous avons séparé les fractions suivantes.

Avant méthanolyse :

fraction I	Eb_{60} = 75 - 85	p = 10,3 g
fraction II	Eb_{35} = 85 - 100	p = 13,6 g
fraction III	$Eb_{0,3}$ = 80	p = 42,1 g

Après méthanolyse des fractions II et III :

fraction I	Eb_{60} = 75 - 85	p = 7,1 g
fraction II	Eb_{45} = 102	p = 18,7 g
fraction III	Eb_{45} = 110	p = 4,9 g
fraction IV	$Eb_{0,1}$ = 70 - 75	p = 3,2 g

Les pourcentages des différents constituants de ces fractions s'établissent comme suit :

Constituants	fraction II	fraction III	fraction IV	Rdt global
pyrrole et N-Si	4,5 %	1,5 %	-	
2-Si	76,5 %	23,6 %	-	22,4 %
3-Si	18 %	60 %	5 %	9,4 %

L'étude chromatographique de ces mélanges a été conduite sur le FM, avec la colonne silicone 10 % UCCW 982 - à 150°, dans les conditions suivantes :

pression Helium	3 Kg
débit gazeux	60 ml/mm
temp. injecteur	290°
temp. détecteur	250

Les temps de rétention des différents composés sont indiqués dans le tableau suivant ; le premier par rapport à l'injection, le second par rapport à l'air. (temps de rétention corrigé).

Composés	Temps de rétention	
	θ_R	θ'_R
pyrrole	35"	19"
N-Si pyrrole	1' 36"	1' 20"
2-Si pyrrole	2' 19"	2' 03"
3-Si pyrrole	3' 06"	2' 50"
disiliciés	6'	5' 44"
	8' 21"	8' 05"

Chromatographie préparative

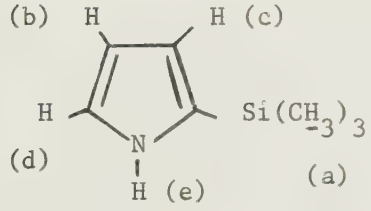
Plutôt que la distillation, avec une colonne de type Haage qui, dans notre cas, ne donne pas toujours de bons résultats, le pourcentage du composé à séparer n'étant pas largement supérieur à celui des autres constituants du mélange, nous avons préféré utiliser la chromatographie en phase gazeuse préparative.

Nous avons utilisé le chromatographe F et M Hewlett-Packard avec une colonne 20 % SE 30 sur chromosorb W 45-60 (l = 6 m, d = 0,8 cm)

Température colonne : 200°
Température injecteur : 290°
Température détecteur : 250°
Pression Hélium : 4 Kg/cm^2
Débit : 150 ml/mm
Volume injection : 100 µl

Nous avons ainsi séparé en 64 heures, à partir d'un mélange de 20 g des différents isomères :

4,5 g de triméthylsilyl-2 pyrrole à 97 % de pureté
3,4 g de triméthylsilyl-3 pyrrole à 95 % de pureté



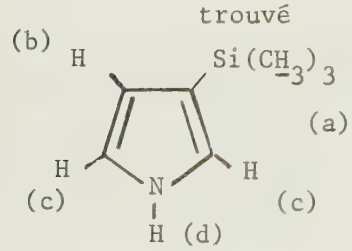
n_D^{20} = 1,4916

RMN (a) s 0,21 ppm (9 H)
(b) m 6,16 ppm (1 H)
(c) m 6,33 ppm (1 H)
(d) m 6,56 ppm (1 H)
(e) m 7,65 ppm (1 H)

IR ν_{NH} = 3405 cm^{-1}
$\delta_{CH}(SiCH_3)$ = 1253 cm^{-1}

Analyse pour $C_7H_{11}NSi$ (139,27)

	C %	H %	N %	Si %
Calculé	60,36	9,40	10,05	20,16
trouvé	60,28	9,55	9,85	20,42



n_D^{20} = 1,4829 d_4^{20} = 0,8967

RMN (a) s 0,1 ppm (9 H)
(b) T 6,18 ppm (1 H)
(c) T 6,42 ppm (2 H)
(d) m 7,30 ppm (1 H)

IR ν_{NH} = 3390 cm^{-1}
$\delta_{CH}(SiCH_3)$ = 1250 cm^{-1}

Analyse pour $C_7H_{11}NSi$ (139,27)	C %	H %	N %	Si %
Calculé	60,36	9,40	10,05	20,16
Trouvé	60,70	9,62	9,75	19,95

CHAPITRE III - ETUDE DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

I - ETUDE DE L'ACIDITE COMPAREE DES PYRROLE ET TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz,double faisceau simple passage, équipé d'un réseau (300 t/mm) dont le pouvoir séparateur est de 0,2 cm^{-1} à 2 µ.

Nous avons étudié la région spectrale de 2 à 4 µ et utilisé pour l'enregistrement des spectres des composés, en solution dans les solvants organiques, une cellule d'épaisseur variable en NaCl. Les concentrations ont été de l'ordre de 0,05 M, pour des épaisseurs variant de 0,1 à 0,3 mm.

Sur chaque spectre ont été enregistrés les spectres de référence (vapeur d'eau, ammoniac) par rapport auxquels nous avons repéré la position de la bande d'absorption ν_{NH} libre des produits étudiés.

Les maxima d'absorption ont été déterminés par la mesure des densités optiques.

Pour calculer les déplacements de bande, nous avons utilisé comme référence la fréquence d'absorption dans l'hexane.

Résultats

a - Pyrrole

Une solution 0,05 M correspond à 0,167 g pour 50 cm^3.

Solvant	Pds Produit (g/50 cm^3)	Epaisseur cellule mm	maximum d'absorption (μ)
Hexane	0,163	0,3	2,854
Tétrachlorure de carbone	0,151	0,3	2,861
Chloroforme	0,166	0,3	2,869
Benzène	0,176	0,3	2,893
Acétone	0,190	0,2	2,946
Dioxanne	0,157	0,3	2,990
Ether	0,152	0,2	2,992
THF	0,176	0,3	3,007

b - Triméthylsilyl-2 pyrrole

Une solution 0,05 M correspond à 0,034 g pour 5 cm^3.

Solvant	Pds produit (g/5 cm^3)	Epaisseur cellule mm	maximum d'absorption (μ)
Hexane	0,0335	0,3	2,866
Tétrachlorure de carbone	0,0350	0,3	2,872
Chloroforme	0,0315	0,3	2,878
Benzène	0,0335	0,3	2,903
Acétone	0,0342	0,2	2,953
Dioxanne	0,0335	0,3	2,988
Ether	0,0320	0,2	2,986
THF	0,0320	0,3	3,001

II - ETUDE DE L'ISOMERISATION DU TRIMETHYLSILYL-2 PYRROLE

Cette étude a été faite par CPV sur une colonne silicone 5 % à 120 .

Le mélange étudié avait été obtenu par chromatographie préparative et contenait les produits suivants :

pyrrole	0,5 %
N-triméthylsilyl pyrrole	1 %
triméthylsilyl-2 pyrrole	87,4 %
triméthylsilyl-3 pyrrole	11,5 %

La proportion du triméthylsilyl-3 pyrrole n'a absolument pas varié au cours du temps et il n'a pas été tenu compte de sa présence pour les calculs de pourcentage.

Au bout de 5 jours, la proportion de pyrrole n'est plus négligeable et il en a été tenu compte dans les calculs.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après. L'étalon interne utilisé a été le benzène à raison de 0,1 g pour 0,6 g de mélange.

Temps (heures)	Pyrrole	N-Si	2 Si	Temps (heures)	Pyrrole	N-Si	2 Si
0	-	1,2	98,8	452	8,8	19,2	72,0
15	-	1,4	98,6	567	10,2	25,5	64,3
39	-	2,2	97,8	615	13	29,3	57,7
48	-	2,6	97,4	663	15	33,4	51,6
63	-	2,8	97,2	689	16,2	35,8	48,0
111	-	3,0	97	735	16,9	39,6	43,5
160	-	5	95	783	17,9	46,4	35,7
184	2,3	5,7	92	791	18,1	49,0	32,9
232	3,4	7,5	89,1	833	20,6	53,3	26,1
284	4,2	8,8	87	857	21,2	55,4	23,4
326	4,8	11	84,2	903	21,1	65,3	13,6
350	5,5	11,7	82,8	951	24,9	66,5	8,6
358	6,6	13,9	79,4	1000	26,6	69,4	4,0
384	7	14,8	78,3	1023	27,1	71,9	1
401	7,7	15	77,3	1071	28,6	71,4	-
448	8,2	18,2	73,6	1119	29,4	70,6	-

III - ESSAI DE MISE EN EVIDENCE DU PASSAGE PAR LA FORME PYRROLENINE

Un mélange de 3,8 g (0,0274 mole) de triméthylsilyl-2 pyrrole et

9 g (0,028 mole) de méthoxytributylétain, chauffé une heure à 180-200 ,permet d'éliminer 0,5 g de méthanol.

Après addition de 4,1 g de triéthylchlorosilane, on porte le mélange à 150 pendant deux heures puis le laisse revenir à température ambiante.

On ajoute alors 5 g de méthanol et porte au reflux pendant une heure.

La distillation permet de recueillir les fractions suivantes :

fraction I	Eb_{760} = 64	
fraction II	Eb_{60} = 71-72	p = 6,6 g
fraction III	Eb_{30} = 58-68	p = 0,6 g
fraction IV	$Eb_{0,1}$ = 80-90	p = 4 g
fraction V	$Eb_{0,1}$ = 100-103	p = 5 g

D'après le point d'ébullition présumé, et l'étude systématique par CPV, la seule fraction susceptible de contenir du triéthylsilyl-2 pyrrole est la fraction IV.

Elle a été analysée sur une colonne silicone 5 % dans les conditions suivantes :

Temp. Colonne	4' à 110°, puis programmation de température 110 - 250° (10 d°/min)
temp. injecteur	290
temp. détecteur	250
débit hélium	60 ml/min

Le chromatogramme présente deux pics dont les temps de rétention sont :

I - θ_R^1 = 10' (température de sortie = 165°)

II - θ_R^2 = 13' (température de sortie = 200).

Le second pic correspond au chlorure de tributylétain, alors que le premier représente un produit inconnu.

Le même mélange, chromatographié quelques semaines plus tard, dans les mêmes conditions, montre toujours la présence de deux pics mais le temps de rétention du premier pic est maintenant $\theta_R^{1'} = 7'$ alors que le second reste inchangé ($\theta_R^2 = 13'$).

Nous avons vérifié que ce temps de rétention $\theta_R^{1'}$ correspond à celui du N-triéthylsilyl pyrrole. Ceci nous a amené à penser que nous avions bien affaire, lors de la première expérience, à du triéthylsilyl-2 pyrrole qui s'est isoméré, au cours du temps, en son isomère N-silicié.

BIBLIOGRAPHIE

(relative à la partie expérimentale)

1- H. FARNSWORTH et J. PEKOLA, Ann. Chem., 31,410 (1959).

2- K.A. KOCHESKHOV, Chem. Ber., 61, 1659 (1928).

3- H. GILMAN et W.B. KING, J. Am. Chem. Soc., 51, 1213 (1929).

4- H. GILMAN et S.D. ROSENBERG, J. Am. Chem. Soc., 75,3592 (1953).

5- A. BYGDEN, "Silicium als vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen" Upsala, 1916, p. 74.

6- A.G. DAVIES, P.R. PALAU et S.C. VASHITA, Chem. Ind., 229 (1967).

7- K. JONES, M.F. LAPPERT, Organometal. Reviews, 67 (1966).

8- H. GILMAN, E.A. ZOELLNER et W.M. SELBY, J. Am. Chem. Soc., 54, 1957 (1932).

9- H. GILMAN, E.A. ZOELLNER et W.M. SELBY, J. Am. Chem. Soc., 55, 1253 (1933).

10- H. GILMAN et J.W. MORTON Jr., Org. React., VIII, 285 (1954).

11- H. GILMAN, W. LANGHAM et F.W. MOORE, J. Am. Chem. Soc., 62, 2334 (1940).

12- H. GILMAN et A.H. HAUBEIN, J.Am. Chem. Soc., 66, 1515 (1944).

13- C.F. HOBBS, C.K. Mac MILLIN, E.P. Papadopoulos, C.A. VAN DER WERF, J. Am. Chem. Soc., 84, 43 (1962).

14- P. HODGE et R.W. RICKARDS, J. Chem. Soc., 2543 (1953).

15- R.M. SILVERSTEIN, E.E. RYSKIEWICZ et C. WILLARD, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 831.

16- R.M. SILVERSTEIN, E.E. RYSKIEWICZ et CHAIKIN, J. Am. Chem. Soc., 76, 4485 (1954).

17- E. CAMPAIGNE et W.M. LE SUER, Org. Synth., 33, 94 (1953).

18- D.A. SHIRLEY, B.H. GROSS et P.A. ROUSSEL, J. Org. Chem. 20, 225 (1955).

19- B.A. ASHBY, J. Org. Chem. 5, 405 (1966).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS

Chapitre I : Le pyrrole : Aromaticité et caractère diénique 9

Chapitre II : Les amines stanniques hétérocycliques insaturés 17

Chapitre III : Les silyl pyrroles 21

PREMIERE PARTIE : SYNTHESES ET PROPRIETES DE PYRROLES N-METALLES

Chapitre I : Etude du N-tributylstannyl pyrrole : synthèse et propriétés 27

A - Création de la liaison étain-azote 27

1 - Action de l'oxyde de tributylétain sur le pyrrole 28

2 - Action du méthoxytributylétain sur le pyrrole 28

B - Propriétés chimiques 29

1 - Réactifs protiques 29

2 - Réactions d'échange 30

3 - Composés polaires 31

4 - Réactions d'addition 34

5 - Conclusion 34

Chapitre II : Etude du N-triméthylsilyl pyrrole : synthèse et propriétés 37

I - Création de la liaison Si-N 37

II - Propriétés chimiques 38

A - Réactions diverses 38

1 - Réactifs protiques 38

2 - Réactifs aprotiques 39

B - Réactions avec les diénophiles 40

1 - Action de divers diénophiles 40

2 - Acétylène dicarboxylate de méthyle 40

C - Discussion des résultats 44

Chapitre III : Problème de la N et C alkylation

DEUXIEME PARTIE : SYNTHESES, CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DE PYRROLES C-SILICIES 57

Chapitre I : Préparation du triméthylsilyl-2 pyrrole 61

I - Essais de décarboxylations des pyrroles 2-triméthylsilyl et tributylstannyl carboxylates 61

II - Polysubstitution du pyrrole par le n-butyl lithium 63

Chapitre II : Caractéristiques des isomères du triméthylsilyl pyrrole 67

I - Spectres infrarouges 67

II - Etude des spectres de résonance magnétique nucléaire 70

III - Spectrographie de masse 71

IV - Spectrographie ultraviolette 74

Chapitre III : Etude de la réactivité du triméthylsilyl-2 pyrrole 77

I - Réactions avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle 77

II - Isomérisation 78

Chapitre IV : Etude théorique des silyl pyrroles 83

I - Définition des indices utilisés 84

II - Résultats 85

a - Localisation des doubles liaisons C_2-C_3 89

b - Stabilité des formes 89

c - Valeurs des pK 90

d - Comparaison des liaisons Si-N et Si-C 90

Chapitre V : Comparaison des acidités du pyrrole et du triméthylsilyl-2 pyrrole 93

RESUME ET CONCLUSION 101

BIBLIOGRAPHIE 105

PARTIE EXPERIMENTALE 111

I - Techniques générales 115

II - Matières premières 121
III - Travail expérimental relatif à la première partie 127
IV - Travail expérimental relatif à la deuxième partie 141
V - Bibliographie (relative à la partie expérimentale) 155

TABLE DES MATIERES 157

Lu et Approuvé :
Bordeaux, le

Le Président de l'Université de Bordeaux I

J.M. AUBY